Zur Prestonschen Regel.

E. Back.

U. Tübingen.
1921.

9806 7.

Zur Prestonschen Regel.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

Hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Ernst Back
aus Strassburg i. E.

Tübingen
Druck von H. Laupp jr
1921

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Von der Fakultät angenommen
den 12. Februar 1913

Referent: Prof. Dr. Paschen.

Tag der Promotion: 6. März 1913.

Zur Prestonschen Regel.

1. Allgemeines.

Die Prestonsche Regel (P. R.) faßt den in vielen Beispielen augenfällig bestätigten Zusammenhang zwischen den Spektralgesetzen und den Zeemantypen der Serienlinien in die beiden Sätze zusammen:

1. Alle Linien einer Serie desselben chemischen Elementes;
2. alle einander nach den Seriengesetzen entsprechenden Linien verschiedener chemischer Elemente („homologe Linien“)

haben qualitativ und quantitativ denselben magnetischen Typus. Serienforschung und Erforschung des Zeemaneffektes sind damit zu einem untrennbaren Ganzen verbunden, „die Serienordnung ist zugleich die Ordnung der Zeemantypen“ [1]).

Die nächstliegende unmittelbare Folgerung aus der P. R. — ihre allgemeine Gültigkeit vorausgesetzt — ist die, daß man jeder der verschiedenen Serienarten des allgemeinen Seriensystems je einen bestimmten magnetischen Typus eindeutig zuordnen könne. Für die hierbei vorausgesetzte Allgemeingültigkeit der P. R. ist der Beweis freilich noch nicht geführt, im Gegenteil, es ist vieles Beobachtungsmaterial beigebracht worden, das gegen die Allgemeingültigkeit der Regel spricht. Als streng bewiesen konnte sie bisher nur angesehen werden für die zweite Nebenserie der einfachen Linien, Dublets und Triplets und für die Grundglieder der Hauptserien der gleichen Gebilde. Es fehlt also vor allem erstens der Nachweis, daß auch die höheren Glieder der Hauptserien die gleiche Aufspaltung wie das Grundglied haben, und zweitens die experimentelle Feststellung, ob auch der ersten Nebenserie der Dublets und Triplets allgemeingültige bei den verschiedenen Elementen des periodischen Systems wiederkehrende Typen zukommen, wie dies bei der zweiten Neben-

1) F. Paschen, Ann. d. Phys. 39. 1912. S. 900.

serie der Fall ist. Daran würde sich die genaue Analyse solcher allgemeingültiger Typen der ersten Nebenserien anzuschließen haben. Nach den Feststellungen früherer Beobachter wird ihre Existenz ausdrücklich verneint.

Ein Bild des allgemeinen Serienschemas, wie es herkömmlich als das reguläre angesehen wird, gibt die nachstehende tabellarische Anordnung der Serien (siehe S. 7). Dieser Uebersicht ist die von Rydberg und Ritz herrührende Darstellung zugrunde gelegt, und zwar in der von Herrn Prof. Paschen geübten Schreibweise, wonach für die einfachen Linien große lateinische Buchstaben, für die Dublets kleine deutsche und für die Triplets kleine lateinische angewendet werden.

Im Eingang der Tabelle (Zeile 1—3) sind die einzelnen „Serienarten", im Kopf der Tabelle (Spalte I—III) die in den Serienfolgen wiederholten „Grundgebilde" (einfache Linie, Dublet, Triplet) angeführt, im Schnitt der Zeilen und Spalten ist die zugehörige „Termkombination" enthalten, durch die in Verbindung mit der Serienformel der Spalte IV die Schwingungszahlenfolge ν_i jeder Serie dargestellt wird. Dieses Serienschema ist ganz allgemeingültig und steht als Ganzes in keinerlei Abhängigkeit vom periodischen System der Elemente; die Beziehung zu diesem tritt nur in dem von Element zu Element verschiedenen numerischen Wert der Terme in Erscheinung. Wenn nun der von Herrn Prof. Paschen aufgestellte Satz, daß das allgemeine Serienschema zugleich die Ordnung der magnetischen Typen ist, zu Recht besteht, so folgt Satz 2 der P. R. — Typengleichheit homologer Linien — notwendig und von selbst, und die P. R. nimmt die einfache und prägnante Form an: „Die Termkombination bestimmt den Zeemantypus, und zwar unabhängig von der Größe der Ordnungszahl m." Es ist nach dieser Auffassung vorauszusehen, daß die Zeemantypen für Hauptserien und zweite Nebenserien für jede Gebildeart dieselben sein müssen, da ja die Termkombinationen in diesen Serienarten die gleichen sind. Um dies allgemein zu beweisen, fehlt jedoch noch die Feststellung, daß auch die höheren Glieder der Hauptserien gleichen Zeemanaffekt zeigen wie die Grundglieder. Der erste Teil dieser Arbeit wird diesen Beweis durch Beispiele aus der Gruppe der Alkalien liefern.

Die strenge Verknüpfung von Serienordnung und Zeemantypus hat Herrn Prof. Paschen[1]) noch zu weiteren Schlüssen geführt,

1) a. a. O. S. 898.

Tabelle 1.

Das allgemeine Serienschema.

Serienarten	Grundgebilde			IV. Termdarstellung (Serienformel)
	I. Einfache Linien	II. Dublets	III. Triplets	
Hauptserie $m = 2, 3, 4 \ldots$	$\nu =$ $1{,}5\,S - mP$	$\nu =$ $1{,}5\,\mathfrak{s} - mp_1$ $1{,}5\,\mathfrak{s} - mp_2$	$\nu =$ $1{,}5\,s - mp_1$ $1{,}5\,s - mp_2$ $1{,}5\,s - mp_3$	$mp_i = \frac{N}{(m + p_i + \pi_i(mp_i))^2}$; entsprechend für mP und mp_i. N ist die Rydbergsche Konstante
II. Nebenserie $m = 1{,}5;\ 2{,}5;\ 3{,}5 \ldots .$	$2P - mS$	$2\mathfrak{p}_1 - m\mathfrak{s}$ $2\mathfrak{p}_2 - m\mathfrak{s}$	$2p_1 - ms$ $2p_2 - ms$ $2p_3 - ms$	$ms = \frac{N}{(m + s + \sigma(ms))^2}$; entsprechend für: mS und $m\mathfrak{s}$
I. Nebenserie $m = 3, 4, 5 \ldots$	$2P - mD$	$2\mathfrak{p}_1 - m\mathfrak{d}_1$ $2\mathfrak{p}_1 - m\mathfrak{d}_2$ *) $2\mathfrak{p}_2 - m\mathfrak{d}_2$	$2p_1 - md_1$ $2p_1 - md_2$ *) $2p_1 - md_3$ $2p_2 - md_2$ $2p_2 - md_3$ $2p_3 - md_3$	$md_i = \frac{N}{(m + d_i + \delta_i(md_i))^2}$; entsprechend für: mD und $m\mathfrak{d}_i$

*) Die eingerückten Termkombinationen werden herkömmlich als „Satelliten“ der darüberstehenden nicht eingerückten „Hauptlinien“ bezeichnet.

die eine gewisse Voraussage über die Art der Zeemananomalien möglich machen. Herr Prof. Paschen weist darauf hin, daß:

1. Anomalien nur auftreten, wo mindestens ein Term in einer Termkombination einen Index führt,

2. eine Anomalie um so komplizierter ist, je mehr Indizes eine Termkombination enthält.

Diese Feststellung ist ein deutlicher Hinweis darauf, daß die Anomalien in den zu einer Termkombination zusammentretenden Einzeltermen schon quantitativ vorgebildet sein müssen; die systematische Erforschung der Zeemantypen möglichst vieler verschiedenartiger Termkombinationen erhält dadurch gesteigerte Bedeutung. Der zweite Teil dieser Arbeit löst diese Aufgabe für die Termkombinationen der I. Tripletnebenserie.

Zu dem ersteren Zwecke wurden die Hauptserien der Alkalien untersucht, von denen bisher nur die D-Linien des Na magnetisch bekannt waren. Diese Beobachtungen decken zugleich die eigenartigen Störungserscheinungen auf, die mit dem Zusammenrücken der Doppellinien bei steigender Ordnungszahl m verknüpft sind, und es wird sich zeigen, daß diese Störungserscheinungen ganz allgemeingültiger Art sind und im Bereiche der ersten Nebenserie zwischen den sog. Hauptlinien und ihren naheliegenden Satelliten ein genaues Widerspiel haben. Sodann wird der Versuch unternommen, für die erste Nebenserie der Triplets allgemeingültige Typen aufzustellen. Zu diesem Zwecke wurden die Elemente Cd, Zn, Ca, Sr, Hg, Mg untersucht. Der Gegenstand dieses Teils der Untersuchung ist keineswegs neu, denn diese sämtlichen Elemente sind von früheren Beobachtern schon untersucht worden [1]), jedoch bezüglich der I. Nebenserie mit Ergebnissen, die voneinander zum Teil erheblich abweichen. Es wird sich zeigen, daß diese unbefriedigende Uebereinstimmung vorwiegend ihren Grund in unzureichenden technischen Methoden der früheren Beobachter hat. So war es das eigentliche Ziel und die neue Wendung dieser Arbeit, die technischen Methoden zu verbessern, um ein zuverlässigeres Beobachtungsmaterial den Messungen zugrunde legen zu können.

---

1) Miller, Ann. d. Phys. 24. 1907. S. 105 ff. Moore, Astroph. Journ. XXIII. 1911. Außerdem Phys. Zs. XII. 1911. S. 443 ff. Runge und Paschen, Abhdl. d. Berl. Akad. 1902.

2. Technisches.

Die Spektralaufnahmen sind hergestellt mit der großen Gitteranordnung und dem Elektromagneten des Tübinger Instituts [1]). Die zur Anwendung gebrachten magnetischen Feldstärken erstrecken sich auf den Bereich von $24 \cdot 10^3$ bis $42 \cdot 10^3$ Gauß. Die Stirnflächen der anfänglich verwendeten Polschuhe des Magneten waren kreisförmig und hatten einen Durchmesser von 6 mm. Sie ergaben bei einem Interferrikum von 2 mm und einem Strom von 22 Amp. zur Speisung des Magneten ein Feld von $35 \cdot 10^3$ Gauß. Durch Benutzung neugefertigter Polschuhe von gleicher Stirnfläche jedoch anderem Profil, das nach Berechnung von Herrn Prof. Paschen hergestellt war, ließ sich unter sonst gleichen Bedingungen die Feldstärke auf $42 \cdot 10^3$ Gauß steigern. Der Oeffnungswinkel der fast kegelförmigen Polschuhe betrug in diesem Falle 125°, ihre Eisenmasse war unter Berücksichtigung des zur Verfügung stehenden Raumes ein Maximum. Zur Eichung des Magnetfeldes für verschiedene Strombelastung und verschiedene Größen des Interferrikums wurde eine Folge von Aufnahmen der Aluminiumlinien 3961 und 3944 Å. E. gemacht, die eine Bestimmung des Feldes mit einem Fehler $< 0{,}3\%$ ermöglichten. Zur Exposition genügten hierbei für die IV. Gitterordnung unter Anwendung der im folgenden beschriebenen Lichtquelle 5 Minuten. Mit Hilfe der so gewonnenen Eichtabellen konnte in bequemer Weise jede gewünschte Feldstärke reproduziert werden. Die Feldbestimmung wurde überdies für jede Aufnahme jeweils aus geeigneten Normalen gewonnen, der Fehler ist überall $< 1\%$. Den Feldmessungen ist der Wert

$$a = \frac{\Delta\lambda}{^2\lambda H} = \frac{e}{m} \cdot \frac{1}{4\pi c} = 4{,}698 \cdot 10^{-5}\ \text{Gauß}^{-1}\ \text{cm}^{-1}$$ zugrunde gelegt.

Der Angelpunkt der experimentellen Aufgabe war die Herstellung einer Lichtquelle, die beträchtliche Intensität mit größtmöglicher Schärfe der Spektrallinien vereinigt. Die Erfüllung der letzten Forderung bestimmt allein den Wert der Messungsergebnisse. Sie ist besonders erschwert bei der eigenartigen Natur der ersten Nebenserie, die ja geradezu als die diffuse Serie bezeichnet wird, aber sie ist gerade hier zugleich auch am notwendigsten, weil, wie sich zeigen wird, die Typen der ersten Nebenserie komplizierter und die Zusammenlagerung der einzelnen magnetischen Komponenten

1) Beschrieben von G. Wendt, Ann. d. Phys. 37. 1912. S. 536.

bei weitem enger ist als bei der zweiten Nebenserie. Die Erzielung größtmöglicher Intensität war andererseits von besonderer Wichtigkeit für die Untersuchung der Hauptserien der Alkalien, wo es darauf ankam, höhere Serienglieder in ausreichender Schwärzung auf die Platte zu bringen. Es ist bekannt, daß in jeder Lichtquelle beim Einschalten eines starken magnetischen Feldes Intensitätsveränderungen eintreten, die nicht für alle Linien gleich sind, und daß insbesondere gerade die Intensitäten der höheren Serienglieder stärker abnehmen als im feldlosen Zustand. Nun stößt eben bei den Alkalien die Erzeugung einer geeigneten Lichtquelle auf Schwierigkeiten. Geißlerröhren aus Quarz lassen sich hier nicht anwenden, man ist also auf den Funken in Luft angewiesen. Reines metallisches Alkali ist hierbei natürlich nicht verwendbar, aber auch die bei den Erdalkalien von anderen mit Erfolg angewendete Methode, der Funkenstrecke in Form von Salzlösung oder Salzperlen das zu untersuchende Element zuzuführen, versagt bei den Alkalien, man erhält auf diese Weise überaus unscharfe, meist breit umgekehrte Linien, deren Intensität mit wachsender Feldstärke überdies außerordentlich sinkt. Es erscheinen so nur die allerstärksten Linien des Spektrums und in einer so mangelhaften Definition, daß eine exakte Messung des magnetischen Effektes ausgeschlossen ist.

Einem Vorschlag von Herrn Prof. Paschen folgend wurde der Versuch gemacht, luftbeständige metallische Legierungen der Alkalien herzustellen. Man erreicht damit den doppelten Vorteil, daß Metallelektroden bei weitem schärfere Linien ergeben als verdampfende Salzlösung, und daß man die Helligkeit des Spektrums durch Vermehrung der Energie in der Funkenentladung fast beliebig steigern kann, ohne Umkehrungen oder Unschärfe befürchten zu müssen, wenn man nur dafür sorgt, daß das Mengenverhältnis des in der Legierung vorhandenen Alkalimetalles zu der anderen Legierungskomponente richtig gewählt ist.

Die Herstellung solcher Legierungen ist bei den Alkalien allerdings weniger einfach als bei anderen Metallen, weil sie in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften den übrigen Metallen zu fernstehen. Ihre große Neigung an der Luft zu oxydieren, legt den Gedanken nahe, als Hauptkomponente der Legierung ein Edelmetall zu wählen. Als solches wurde in der Tat mit Erfolg Silber angewendet. Natürlich ist es nicht ganz leicht, metallisches Natrium unter die Oberfläche des geschmolzenen Silbers einzubringen, denn der Schmelzpunkt des Natriums liegt bei 95,6°, sein Siedepunkt

bei 740°, der Schmelzpunkt des Silbers aber bei 940°. Erschwerend kommt hinzu, daß geschmolzenes Silber sehr stark Sauerstoff absorbiert und dadurch die Oxydation des eingebrachten Natriums begünstigt. Gleichwohl ist im Stickstoffstrom der Prozeß durchführbar. Ist erst einmal eine kleine Menge Natrium in der Metallschmelze, so sinkt der Schmelzpunkt des Gemisches erheblich. Man kann dies leicht sichtbar machen, wenn man das Gemisch erkalten läßt und dann wieder aufs neue erhitzt. Es tritt nun das Schmelzen viel rascher, also bei wesentlich niedrigerer Temperatur ein als bei reinem Silber, was zugleich ein Zeichen dafür ist, daß sich eine Legierung mit veränderten physikalischen Eigenschaften gebildet hat. Die noch flüssige Metallschmelze wird auf eine Stahlplatte ausgegossen. Die Oberfläche überzieht sich hierbei lebhaft mit einer farbigen Oxydschicht, jedoch schreitet nach Erkalten die Oxydation nicht mehr weiter fort; erst nach Monaten sind merkliche Zersetzungserscheinungen der Legierung zu erkennen. Das Gußstück ist je nach dem Gehalt an Natrium entweder kupferweich und hämmerbar oder hart, spröde und brüchig; die durch Sägen erzeugte Schnittfläche ist mattglänzend, silberweiß mit rötlichem Schimmer und luftbeständig. Als Elektrode in der Funkenstrecke verwendet, gibt das Metall kräftiges Natriumlicht.

Dem Verfahren haften neben seiner Umständlichkeit zwei Mängel an: einmal ist es fast unmöglich, den Prozentgehalt der Legierung zum voraus zu bestimmen, da man nicht verhindern kann, daß eine gewisse Menge des Natriums beim Einbringen in das flüssige Silber verbrennt; zweitens bedarf man zu dem Schmelz- und Gußprozeß nicht unerheblicher Mengen beider Metalle, was die Verwendung beispielsweise von Rubidium und Cäsium von vornherein ausschließt. Für Lithium ist der Prozeß überhaupt nicht anwendbar. Nachdem nun aber erst einmal die Existenzmöglichkeit von Alkali- und Silberlegierungen auf diesem Wege erwiesen war, lag es nahe, eine solche Legierung unmittelbar aus einem geeigneten Salzgemisch auf Kohle zu reduzieren. Als Ausgangsmaterial hierzu erwiesen sich die Nitrate des Silbers und der Alkalien als besonders geeignet, die Reduktion wurde auf chemisch reiner Gaskohle (Gaskohle „A“ Gebrüder Siemens, Berlin-Lichtenberg) herbeigeführt, der vorher die Form der Elektroden gegeben war, und die zur Beseitigung von Staub und Unreinigkeiten vorher so lange ausgeglüht wurde, bis die Flamme farblos blieb. Nach einer Serie verschiedener Mischproben wurde zur Herstellung der Natriumsilberlegierung nach folgender endgültiger Vorschrift verfahren:

40 g $AgNO_3$ werden im Tiegel in ihrem Kristallwasser geschmolzen (Schmelzpunkt 218°). Hierauf werden 20 g $NaNO_3$ zugesetzt, das in der Schmelze alsbald zerfließt. Es wird gut gemischt und die Temperatur auf dem Siedepunkt des Gemisches gehalten. Nun werden die ausgeglühten und wieder erkalteten Kohlenlamellen eingebracht. Sofort tritt heftige Entwicklung von NO_2 und CO_2 ein, die solange anhält, bis die Kohle mit einer dichten Metallschicht überzogen ist. Darauf wird die Lamelle oberflächlich nahe der Flamme getrocknet und dann auf Schmirgelpapier abgeschliffen. Sie zeigt eine silberweiße, glänzende Metallfläche mit schwach rötlichem Schimmer.

Man könnte im Zweifel sein, ob diese Metallschicht nicht lediglich reines Silber ist. Außer dem charakteristischen Aussehen (Rotschimmer) und dem spektralen Bild sprechen aber noch andere Gründe dagegen: während diese Metallschicht bei Na-, K-, Rb- und Cs-Legierungen an der Luft sich nicht merklich verändert, ist dies bei der in gleicher Weise hergestellten Li-Legierung nicht mehr der Fall. Auch hier hat die Metallschicht silberweißen Glanz (jedoch ohne rötlichen Schimmer), nach wenigen Stunden aber zeigt sich schon der Beginn einer Verwitterung. Nach 24 Stunden ist alles Metall verschwunden und die Kohle mit einer zerfließlichen, farblos durchsichtigen schleimigen Masse bedeckt. Bestände die Metallschicht aus reinem Silber, so wäre ein solcher Zerfall nicht möglich, da die verschwindend geringe Menge von Salpetersäure, die sich bei dem Prozeß vielleicht bilden könnte, unmöglich die gesamte Menge metallischen Silbers zu lösen vermöchte. Es ist damit unzweifelhaft, daß das ausgeschiedene Metall tatsächlich eine Legierung ist.

Bemerkenswert an diesem Vorgang ist die Rolle des Kristallwassers. Fügt man dem Salzgemisch vor dem Erhitzen Wasser zu, so bleibt die Reduktion aus. Auch in diesem Falle erfolgt zwar nachträglich die Reduktion im Funken selbst, die Linien des Spektrums sind aber dabei bei weitem nicht so scharf, als wenn man die Reduktion in der Kristallwasserschmelze herbeigeführt hat. Es ist dies ein Zeichen, daß bei Anwendung wässeriger Salzlösung freies $NaNO_3$ in der Kohle zurückbleibt, und daß anderseits bei der Reduktion im Kristallwasser von dem Silber nur eine ganz bestimmte Menge Na in die Legierung aufgenommen wird.

Die Ueberlegenheit der beschriebenen Methode, die mit bestem Erfolg auch auf die Elemente Cd, Zn, Mg, Ca, Sr und Al ange-

wendet wurde, gegenüber der Verwendung reiner Metallelektroden ist beträchtlich. Die letzteren entwickeln im Funken einen sehr dichten Metalldampf, wodurch Unschärfe, Verbreiterung und Umkehr der Spektrallinien herbeigeführt wird. Diesen Fehler kann man nur vermeiden, indem man die Stromdichte herabsetzt, was natürlich nicht ohne entsprechende Verringerung der Intensität möglich ist. Anders bei der Silberlegierung auf Kohle: hier schickt man grundsätzlich maximale Energie in die Funkenentladung und erreicht dabei die Schärfe der Linien dadurch, daß man den Gehalt des Silbers an der zu untersuchenden Substanz genügend gering macht. Auf diese Weise ist es immer möglich, Verbreiterung und Umkehrung zu vermeiden und trotzdem durch Vermehrung der Stromdichte die Intensität zu steigern. Es sei beispielsweise bemerkt, daß die bei Verwendung von reinen Metallelektroden stets umgekehrte Tl-Linie 3775 AE (Typus D_1) bei Legierung auf Kohle absolut scharf erscheint, und zwar selbst bei größter Stromdichte (1,5 Kilowatt im Primärkreis). Die Linie zeigt hierbei sehr deutlich, wie nebenbei bemerkt wird, die schon von Runge und Paschen beobachtete 5. Komponente nach langen Wellen.

Die elektrische Anordnung war im wesentlichen die gleiche, wie früher [1]) beschrieben: Wechelstromtransformator und Hemsalechscher Schwingungskreis. Der Sekundärstrom ist so groß zu wählen, daß die Kohlenelektroden ihn gerade noch aufnehmen können, ohne zu zerplatzen. Die obere Grenze war 1,5 Kilowatt Primärenergieaufnahme, Wechselstrom von 50 Perioden pro Sekunde, 110 Volt primär, Uebersetzungsverhältnis 1 : 50, im Sekundärkreis etwa $6 \cdot 10^3$ cm Kapazität und $1 \cdot 10^{-3}$ Henry Selbstinduktion. Die Belichtungszeiten erstreckten sich von 5 Minuten bis zu 3 Stunden.

Die Kohlenlegierungsmethode bietet ein sehr bequemes Mittel zur Beschaffung von Feldnormalen. Gewöhnlich wurde der Salzschmelze des zu untersuchenden Elementes (Gesamtgewicht etwa 60 g) ein einzelnes Körnchen $Al(NO_3)_3$ zugefügt. Dann erscheinen vom Spektrum des Aluminiums nur die beiden Grundlinien 3944 und 3961 AE (Typus D_1 und D_2). Aus diesen beiden Linien, die in 4. Ordnung noch auf ein und derselben Platte nebeneinander liegen, läßt sich die Feldbestimmung mit einem maximalen Fehler $< 0{,}3$ % ausführen.

Die Mehrzahl der im folgenden mitgeteilten Messungen ist aus Spekralaufnahmen gewonnen, die mittels der beschriebenen Kohlen-

1) Ann. d. Phys. 39. 1912. S. 928.

legierungsmethode hergestellt waren. Für einen Sonderfall erwies sich aber auch diese Methode noch als unzureichend, nämlich für die I. Hauptlinie der I. Triplet-Nebenserie, die als ein magnetisches Triplet „mit breiten Komponenten“ bisher beschrieben wurde [1]). Die Methode der Legierung auf Kohle gab Andeutungen einer feineren Struktur dieser Komponenten, deren Herausarbeitung aber mit ihr nicht gelang. Es war naheliegend den Versuch zu machen, die Lichtquelle in ein Vakuum zu bringen. Zu diesem Zwecke wurde eine Röhre aus Siloxydglas hergestellt, in deren rechtwinklig gekreuzte Schenkel metallische Elektroden von Cd eingeführt werden konnten. Die Röhre war an der Kreuzungsstelle der Elektroden in der Knallgasflamme flachgedrückt und trug vor der Kreuzungsstelle ein Quarzfenster. Die Kreuzungsstelle wurde zwischen die Pole des Magneten gebracht, dessen Interferrikum dazu allerdings auf 5 mm vergrößert werden mußte. Eine Funkenentladung bei erniedrigtem Druck (etwa 10 cm Hg) ließ sich mit Hilfe eines in Serie geschaltenen Vorfunkens erreichen. Der größte Teil der Energie im Sekundärkreis wird natürlich in diesem Vorfunken verbraucht, und die Intensität der Lichtquelle in der Röhre wird dadurch sehr gering. Immerhin ist die Auflösung der Hauptlinie in 15 diskrete Komponenten auf diese Weise geglückt. Der Funke im Vakuum hat jedoch im übrigen so große Mängel, daß seiner allgemeinen Verwendung keine besondere Bedeutung zukommt.

3. Beobachtungsergebnisse.

A. Die magnetischen Typen der Alkalien (Haupt- und II. Nebenserie).

Aus der gesamten Gruppe der Alkalien war bisher nur der der Technik des Zeemaneffekts leicht zugängliche Effekt der D-Linien des Na 5896 und 5890 AE bekannt. Die Erweiterung der Beobachtungen auf die Haupt- und II. Nebenserien der übrigen Elemente dieser Gruppe hat aber in doppelter Hinsicht Interesse. Die Alkalien sind bekanntlich Repräsentanten eines ausgebildeten Dubletsystems. Man darf also zunächst erwarten, in den Linien der Haupt- und II. Nebenserien bei allen der Gruppe zugehörigen Elementen die Typen der D-Linien wiederzufinden und damit eine Bestätigung der P. R. für eine ganze Gruppe analoger Spektren auf einmal zu erhalten.

1) Kayser, Handb. der Spektroskopie, Bd. II S. 665.

Wichtiger noch ist eine andere Frage, deren gleichzeitige Beantwortung die Untersuchung der Alkalien verspricht: Der numerische Betrag der Multiplizitäten, d. h. die Schwingungsdifferenz zwischen den Linien eines Dublets oder Triplets ist bei jedem Elemente einer Gruppe des periodischen Systems in der II. Nebenserie eine konstante Größe, in der Hauptserie variabel. Diese Schwingungsdifferenzen nehmen von Element zu Element innerhalb einer Gruppe des periodischen Systems mit steigendem Atomgewicht zu. So sind für die Doppellinien der Alkalien in der II. Nebenserie die Schwingungsdifferenzen folgende: Für Cs mit dem Atomgewicht 133 ist $\delta\nu = 554$, für Rb Atgw. = 85,4, $\delta\nu = 237$, für K Atgw. = 39, $\delta\nu = 57$, für Na Atgw. = 23, $\delta\nu = 17$; für Li Atgw. 7,3 ist eine Trennung der Doppellinien überhaupt nicht mehr nachgewiesen. In der Hauptserie eines jeden Elementes nimmt diese Schwingungsdifferenz mit steigender Ordnungszahl m der Glieder ab bis zum völligen Zusammenfallen der Doppellinien (bzw. Triplets) zu einer einfachen Linie. Entsprechend der verschiedenen Schwingungsdifferenz der Doppellinien bei den einzelnen Elementen je nach ihrer Stellung innerhalb der Gruppe des periodischen Systems wird das Zusammenfallen zu einer einfachen Linie entweder erst bei großen oder schon bei vergleichsweise kleinen Werten der Ordnungszahl m eintreten. So sind bei Cs die 4 ersten Glieder getrennt beobachtet, bei Rb die 5 ersten (also $m = 2$ bis $m = 6$), bei K gleichfalls die 5 ersten, bei Na nur noch die 2[1]) ersten ($m = 2$ und $m = 3$). Bei Li schließlich ist überhaupt für keine Linie mehr eine Trennung nachgewiesen. Wie wird die P. R. erfüllt in den Fällen, in denen Doppellinien zu einer einzigen einfachen Linie zusammenfallen? Welches ist der magnetische Typus des Li-Spektrums, und welches der Typus derjenigen Hauptserienglieder höherer Ordnungszahl, die nicht mehr als Doppellinien getrennt werden? Der Beantwortung dieser Fragen sind die nachstehend mitgeteilten Untersuchungen gewidmet.

Der Zeemaneffekt des Li-Spektrums.

Eine große Zahl von Untersuchungen[2]) geht der Frage nach, ob die Li-Linien einfach oder doppelt sind; alle mit dem gleichen Erfolge, daß eine Trennung der Doppellinien unter keiner experi-

1) Vgl. S. 27 des Textes.

2) Zusammengestellt bei Kayser, Handbuch der Spektroskopie. V. S. 683.

mentellen Bedingung zu erkennen ist [1]). Zeemaneffekte des Li-Spektrums waren bisher nicht bekannt [2]). Die Erzeugung eines kräftigen Spektrums im hohen Magnetfeld setzt voraus, daß Li nur in geringer Menge in Funken vorhanden ist. Bei Anwendung von 3% $LiNO_3$ in $AgNO_3 + NaNO_3$ war das ganze Li-Spektrum intensiv und scharf. Bei größerem Li-Gehalt war die Linie 6708 AE breit und umgekehrt und 4602 AE vollständig diffus und von einer merkwürdigen Hofbildung begleitet. Der Hof verdeckt dabei die Hauptlinie und verläuft nach langen Wellen. Nach kurzen Wellen ist die Hofbildung schwach und gegen die Hauptlinie scharf abgesetzt. Bei 3 % Li-Gehalt verschwand der Hof bis auf Spuren und störte die Beobachtung der Hauptlinie nicht mehr. Die merkwürdige Erscheinung tritt nur im Magnetfelde und im ganzen Li-Spektrum nur bei dieser einzigen Linie auf. Analoge Fälle in anderen Spektren sind die Linien Na 5688 AE und Hβ 4861 AE, die in allen Einzelheiten die gleichen Erscheinungen zeigen [3]). Es ist bemerkenswert, daß alle drei Linien durch die Termkombination $3\,\mathfrak{p}_1 - 4\,\mathfrak{d}$ dargestellt werden. Die Ausmessung des Li-Spektrums gibt folgende Tabelle:

Tabelle 2.

Feldstärke H = 29819 CGS ± 0,3 %.

Serie	λ AE	Serienbezeichnung	Typus	Polarisation	$\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2 H}$
HS	6708,20	1,5s—2p	Triplet	normal [4])	4,687
I. NS	6103,77	2p—3d	„	„	4,697
II. NS	4971,98	2p—3,5s	„	„	zu schwach [5])
I. NS	4603,04	2p—4d	„	„	4,685
HS	3232,77	1,5s—3p	„	„	4,711

Die Kombinationslinie 4601,6 ($2\,\mathfrak{p}$—$4\,\Delta\,\mathfrak{p}$) wurde noch eben wahrgenommen. Im Felde scheint von ihr nur eine senkrechte Kom-

1) Zuletzt und eingehend Hagenbach, Ann. d. Phys. 9. S. 729 ff.

2) Die magnetische Drehung in der Absorption untersucht Geiger, Ann. d. Phys. 23. S. 728.

3) Die Linie 5688 AE des Na zeigt jedoch keine Hofbildung nach kleinen Wellenlängen.

4) d. i. Mittelkomponente parallel, Außenkomponenten senkrecht zu den Kraftlinien polarisiert.

5) Die geringe Intensität von 4972 AE ist dadurch erklärt, daß diese Linie bereits das dritte Glied der II. Nebenserie ist, das zweite Glied liegt im Ultrarot.

ponente übrig zu bleiben. Die Erscheinung war jedoch zu schwach, um genau verfolgt werden zu können.

Die obige Tabelle zeigt, daß die gemessenen Linien innerhalb der Messungsfehler sämtlich normale Triplets sind. Die Größe des Meßfehlers ergibt sich aus den nachstehenden maximalen Abweichungen der Einzelmessungen unter sich: für 6708 . . . 1,4%, für 6103 . . . 0,8%, für 4603 . . . 1,5%, für 3232 . . . 4%. Die Bedeutung der Tatsache, daß sämtliche Linien des Li-Spektrums normale Triplets sind, ist an anderer Stelle bereits erörtert worden [1]).

Es bleibt die Frage offen, ob man es bei Li von vornherein mit einfachen Linien zu tun hat, oder ob die sehr engen Doppellinien erst unter Einwirkung des Magnetfeldes im Sinne der magnetischen Nahwirkung [1]) zu einfachen Linien degenerieren.. Jedenfalls steht nach der a. a. O. S. 902 entwickelten Anschauung über den magnetischen Nahwirkungseffekt der Befund, daß die Li-Linien, obwohl zur Gruppe der Alkalien (also typischer Vertreter eines Dubletsystems) gehörig, normale Triplets und nicht D-Typen zeigen, in keinem Widerspruch zur P.R., die an sich natürlich auch bei den Li-Linien D-Typen erwarten ließe. Die angewendeten Feldstärken sind „groß“ im Vergleich zur Schwingungsdifferenz der Doppellinien des Li, der Typus des normalen Triplets kann also durchaus der Endeffekt einer magnetischen Verwandlung zweier einander naheliegender D-Typen sein. Im Sinne der P.R. würde damit das Li keine Ausnahmestellung gegenüber den anderen Alkalien einnehmen.

Natrium.

Gegenstand der Untersuchung waren die Paare der Hauptserie 3302,47; 3303,07 ($1{,}5\mathfrak{s}$—$3\mathfrak{p}_i$) und 2852,91 ($1{,}5\mathfrak{s}$—$4\mathfrak{p}$). Das Glied 3303 ist getrennt beobachtet, die Differenz der Wellenzahlen ist $\delta\nu = 5{,}47$; das Glied 2852 ist nicht mehr als Paar gemessen. Für das erste Paar 3303 ist die Erfüllung der P.R., d. h. Nebeneinanderlagerung der beiden Typen D_1 und D_2 von vornherein zu erwarten, für das folgende Glied kann eine Voraussage irgendeiner Art zunächst nicht gemacht werden. Die Untersuchung des Paares 3303 hat besonderes Interesse im Hinblick auf den magnetischen Nahwirkungseffekt. Es ist für das enge Sauerstofftriplet 3947 AE der Nachweis [2]) erbracht worden, daß die magnetischen Effekte

1) Ann. d. Phys. 39. S. 902.
2) Ann. d. Phys. 39. S. 897 ff.

dieser Tripletlinien von dem Augenblicke an eine sprunghafte Aenderung erleiden, wenn die magnetische Aufspaltung der parallelen Komponenten größer wird, als die gegenseitige Entfernung der Linien ohne Magnetfeld. Die drei Linien des Sauerstofftriplets liegen in Wellenzahlen ausgedrückt beträchtlich enger als die beiden Linien des Na-Paares 3303. Bei Sauerstoff betragen die Differenzen 1,16 bzw. 0,64 Einheiten, bei Na 5,74 Einheiten. Zur vorliegenden Untersuchung standen Feldstärken bis nahezu 43 000 Gauß zur Verfügung. Man konnte also erwarten, daß bei dieser maximalen Feldstärke die Na-Linien in einem ähnlichen Stadium der Verwandlung sind, wie das O-Triplet bei einer Feldstärke von 5000 Gauß. Dies ist aber gerade das Stadium, in dem sich die O-Linien wegen ungenügender Auflösungskraft der spektroskopischen Anordnung nicht analysieren ließen. Diese Lücke kann durch die Untersuchung des Na-Paares 3303 bis zu einem gewissen Grade ausgefüllt werden.

Da der zu erwartende Effekt nur gering sein konnte, war es von Wichtigkeit, den Abstand der beiden Na-Linien ohne Magnetfeld möglichst genau und unter exakt gleichen Bedingungen, wie sie bei den magnetischen Aufnahmen stattfanden, zu messen. Hierbei machte sich der Uebelstand bemerkbar, daß die Hauptserie ohne Magnetfeld in — wenn auch schmalen — Umkehrungen auftrat. Es ist nicht ohne weiteres statthaft, den aus Umkehrungen berechneten Abstand der Linien den nicht umgekehrten magnetischen Aufnahmen zugrunde zu legen. Die Messung der Umkehrungen ergibt übereinstimmend in 2., 3. und 4. Ordnung $\delta\lambda = 0{,}616$ AE. Kayser und Runge[1]) finden, gleichfalls aus Umkehrungen, $\delta\lambda = 0{,}600$ AE, eine sehr merkliche Diskrepanz.

Zum Vergleich der Messung aus Umkehrung und einer nicht umgekehrten Aufnahme wurden mehrere Aufnahmen mit Geißler-Rohr ohne Magnetfeld gemacht. Die Na-Linien traten dabei in außerordentlicher Schärfe und ganz frei von Umkehrungen auf. Der Abstand wurde in 2., 3. und 4. Ordnung übereinstimmend zu 0,6128 AE, also merklich kleiner als in Luft, jedoch größer als nach der Angabe von Kayser und Runge zu erwarten, gefunden. Im Magnetfeld ließ sich die Geißler-Röhre leider nicht verwenden.

Aber auch im Funken in Luft ohne Magnetfeld konnten die

1) Ann. d. Phys. 41. 1890. S. 303. Die Verf. geben für das Paar 3303 AE den maximalen Fehler zu $\pm$ 0,03 AE an.

Umkehrungen schließlich beseitigt werden, und zwar auf zwei verschiedenen Wegen:

1. Die Kohlenelektroden waren in der früher beschriebenen Weise nur in Kristallwasser hergestellt und der Prozentgehalt an Na sehr gering ($< 3\%$) gewählt. Die Lichtstärke ging dabei zwar merklich zurück, die Schärfe war aber vollkommen.

2. Der Salzschmelze wurde Wasser zugesetzt, der Funke durch einen Luftstrom leicht angeblasen. Die Umkehrung der Linien verschwand dabei, jedoch waren die Linien erheblich breiter aber dafür intensiver als im Falle 1; die Expositionszeiten im Fall 1 und 2 verhielten sich wie 4 : 1.

Nach diesen beiden Methoden sind die magnetischen Aufnahmen hergestellt. Im folgenden werden die beiden Arten der Funkenerzeugung stets besonders bezeichnet und zwar Nr. 1 als „scharfe Bedingung", Nr. 2 als „unscharfe Bedingung". Es wurden stets die magnetischen „scharfen" nur den unmagnetnischen „scharfen", die magnetischen „unscharfen" den unmagnetischen „unscharfen" Aufnahmen gegenübergestellt. Die Messungen wurden in der dritten Gitterordnung auf die Ag-Linien 2473,83 (4. Ordnung), in der 4. Ordnung auf die Fe-Linien 4383,55 und 4404,75 (3. Ordnung) bezogen. 3. und 4. Ordnung ergaben etwas verschiedene absolute Wellenlängen für das Na-Paar. Dies erklärt sich so, daß die Ag-Linien nicht mit derselben Genauigkeit bestimmt sind, wie die Fe-Linien des internationalen Systems. Da jedoch für die vorliegende Frage nur die Messung von Wellenlängendifferenzen von Interesse ist, wurde auf eine Reduktion der 3. Ordnung auf Fe statt auf Ag verzichtet. In den Tabellen wird jeweils nur die Messung einer Ordnung gegeben. Diese ist in allen Fällen mit den andern Ordnungen verglichen und zwar in der Weise, daß diese andere Ordnung an eine magnetische Komponente der ersten angeschlossen wurde. Die Uebereinstimmung ist, wie schon die nächste Tabelle voraussehen läßt, überall vollkommen.

Wellenlängen ohne Magnetfeld.

1. „scharfe Bedingung"

   a) 3. Ordnung (bezogen auf 2473,83 Ag)

   3303,051
   3302,431

   Abstand = 0,620 AE,

b) 4. Ordnung (bezogen auf 4383,55 Fe)

3302,967
3302,350

Abstand = 0,617 AE.

2. „unscharfe Bedingung“

a) 3. Ordnung (bezogen auf 2473,83 Ag)

3303,047
3302,423

Abstand = 0,624 AE,

b) 4. Ordnung (bezogen auf 4383,55 Fe)

3302,980
3302,356

Abstand = 0,624.

Die nicht gleichsinnigen Aenderungen der absoluten Wellenlängen beim Uebergang von Bedingung 1 zu Bedingung 2 beruhen unzweifelhaft nur auf Einstellungsfehlern bei den nicht ganz scharfen Bezugslinien. Den Messungen der absoluten Wellenlängen der magnetischen Komponenten wird daher bei der Diskussion der einzelnen Aufnahme keine entscheidende Bedeutung beigelegt. Reell aber ist das Anwachsen der Wellenlängendifferenz zwischen den Doppellinien beim Uebergang von der „scharfen“ zur „unscharfen“ Bedingung. Dies ist durch eine große Zahl sich nirgends widersprechenden Messungen belegt und deutet darauf hin, daß die eine Linie des Paares sich mehr und zwar einseitig verbreitert als die andere.

Es folgt nun die Diskussion der magnetischen Aufnahmen, für die Feldstärken von $24 \cdot 10^3$ bis $42 \cdot 10^3$ Gauß angewendet wurden. Nach der P.R. sind zwei nahe beieinander liegende D-Typen zu erwarten, und zwar D_1 nach langen, D_2 nach kurzen Wellen. In der Tat erfüllt sich auch diese Erwartung, jedoch zeigen die beiden Typen merkwürdige Anomalien sowohl quantitativer wie qualitativer Art. Die Erscheinungen werden in quantitativer Hinsicht am leichtesten überblickt, wenn man die nach der P.R. für einen gegebenen Doppellinienabstand und ein gegebenes Magnetfeld zu erwartende Lagerung der Komponenten mit der tatsächlich beobachteten vergleicht. In den nachstehenden Tabellen ist diese Gegenüberstellung durchgeführt. Die Anomalien quantitativer Art zeigen sich in den Abweichungen der Lagen beobachteter und berechneter Komponen-

ten. Diese Abweichungen zeigen sich besonders deutlich in den Abstandswerten der Sp. 6 und 8.

Zum bequemeren Ueberschauen dieser Tabelle wird zunächst ein schematisches Bild der Zeemantypen zweier benachbarten D-Linien vorausgeschickt. Mit π sind die zu den Kraftlinien parallel polarisierten Komponenten, mit σ die senkrecht polarisierten bezeichnet; die Indizes 1—10 geben die Aufeinanderfolge der Komponenten von kleinen nach großen Wellenlängen an:

$$\underset{\sigma_1\ \sigma_2\ \pi_3\ \pi_4\ \sigma_5\ \sigma_6}{D_2} \qquad \underset{\sigma_7\ \pi_8\ \pi_9\ \sigma_{10}}{D_1}$$

Wir bezeichnen den Abstand ($\delta\lambda$) der Linien ohne Magnetfeld ($D_1 - D_2$) mit x, den aus den σ-Komponenten allein als Mittelwert berechneten (gleichen) Abstand ($D_1 - D_2$) mit y, den aus den π-Komponenten allein als Mittelwert berechneten (gleichen) Abstand ($D_1 - D_2$) mit z. Die Abstände von einer Nachbarkomponente zur nächsten bezeichnen wir durch die Differenzen ($\sigma_2 - \sigma_1$), ($\pi_4 - \pi_3$) usf. Wären keine quantitativen Störungserscheinungen bei den magnetischen Typen vorhanden, so müßte immer sein: $x = y = z$ und $(\sigma_2 - \sigma_1) = (\pi_3 - \sigma_2) = (\pi_4 - \pi_3) = (\sigma_5 - \pi_4) = (\sigma_6 - \sigma_5) = (\pi_8 - \sigma_7)$[1]$= \frac{\pi_9 - \pi_8}{2} = (\sigma_{10} - \pi_9)$. In Wirklichkeit finden wir nun, daß zwar der Mittelwert aller dieser Differenzen immer sehr genau gleich $\frac{a}{3}$ ist, die einzelnen Differenzen weichen jedoch in charakteristischer Weise von diesem Mittelwert ab. Es zeigt sich, daß σ_7 immer merklich genau am berechneten Ort liegt. π_8, π_9 und σ_{10} findet man nach langen Wellen, σ_6, σ_5, π_4, π_3, σ_2 und σ_1 nach kurzen Wellen verschoben, d. h. die beiden Typen D_1 und D_2 drängen sich gegenseitig ab. Betrachten wir das System der σ-Komponenten für sich, so findet sich ($\sigma_6 - \sigma_5$) zu eng, ($\sigma_2 - \sigma_1$) zu weit verglichen mit dem Mittelwert $\frac{a}{3}$, der Abstand ($\sigma_5 - \sigma_2$) ist dagegen merklich der berechnete, ($\sigma_{10} - \sigma_7$) anderseits wieder zu groß.

Anders das π-Komponentensystem: Die Differenzen ($\pi_4 - \pi_3$) und ($\pi_9 - \pi_8$) sind jede für sich merklich genau die berechneten, der Abstand beider π-Systeme von einander (d. h. die Größe z, die eigentlich $= y = x$ sein sollte) ist bei weitem zu groß. Die π-Systeme von D_1 und D_2 verschieben sich also relativ

1) Der Einfluß der Aenderung von λ beim Uebergang von D_1 zu D_2 kommt bei dem engen Paar 3303 nicht in Betracht.

zu einander und zwar das π-System von D_1 nach langen, das π-System von D_2 nach kurzen Wellen, die absolute Größe der Verschiebung ist innerhalb der Feldstärken von etwa 30—40 . 10^3 Gauß nahezu konstant, die absolute Verschiebung des π-Systems von D_2 etwa 3 mal größer als die des π-Systems von D_1. Diese Verschiebung der π-Systeme relativ zueinander unter Erhaltung ihrer theoretisch berechneten magnetischen Aufspaltungsgröße, sowie die Verengerung der einander zugewendeten σ-Gruppen, die Erweiterung der einander abgewandten σ-Gruppen ist nun nicht auf den Fall enger D-Linien beschränkt, sondern erweist sich als ganz allgemeingültiges Prinzip der Störungserscheinungen bei eng gelagerten Linien, die nach der Serienordnung miteinander im Zusammenhang stehen. Insbesondere findet sich bei der ersten Nebenserie ein ganz analoges Phänomen zwischen den Hauptlinien und den ihnen naheliegenden Satelliten.

Für die eben beschriebenen Erscheinungen gibt Tabelle 3 die zahlenmäßigen Nachweisungen.

Tabelle 3.

Nr. der Aufnahme und Polarisation	Feldstärke in Gauß	Typus	Komponente Nr.	λ beobachtet	Abstand in AE	λ berechnet	Abstand in AE
Li IV „scharfe" Bedingung ⊥ Polarisation	29 820	D_1	σ_{10}	3303,259	0,413	3303,255	0,408
			σ_7	3302,846		3302,847	
		D_2	σ_6	3302,679	0,098	3302,686	0,102
			σ_5	2,581	0,303	2,584	0,306
			σ_2	2,278	0,112	2,278	0,102
			σ_1	2,166		2,176	
Na XI „scharfe" Bedingung ohne Polarisation	32 988	D_1	σ_{10}	3303,284	0,117	3303,276	0,112
			π_9	3,167	0,221	3,164	0,224
			π_8	2,946	0,120	2,938	0,112
			σ_7	2,826		2,826	
		D_2	σ_6	3302,704	0,106	3302,713	0,113
			σ_5	2,598	0,123	2,600	0,113
			π_4	2,475	0,116	2,487	0,112
			π_3	2,359	0,098	2,375	0,113
			σ_2	2,261	0,119	2,262	0,113
			σ_1	2,142		2,149	

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Nr. der Aufnahme und Polarisation	Feldstärke in Gauß	Typus	Komponente Nr.	λ beobachtet	Abstand in AE	λ berechnet	Abstand in AE
Na X „scharfe" Bedingung ⊥ Polarisation	32 863	D_1	σ_{10}	3303,281	0,451	3303,275	0,449
			σ_7	2,830		2,826	
		D_2	σ_6	3302,706	0,112	3302,712	0,113
			σ_5	2,594	0,334	2,599	0,336
			σ_2	2,260	0,117	2,263	0,113
			σ_1	2,143		2,150	
Na XII „scharfe" Bedingung ∥ Polarisation	32 708	D_1	π_9	3303,171	0,226	3303,163	0,224
			π_8	2,945		2,939	
		D_2	π_4	3302,479	0,115	3302,487	0,112
			π_3	2,364		2,375	
Na X b „scharfe" Bedingung ohne Polarisation	36 284	D_1	σ_{10}	3303,310	0,135	3303,299	0,124
			π_9	3,175	0,249	3,175	0,248
			π_8	2,926	0,120	2,927	0,124
			σ_7	2,806		2,803	
		D_2	σ_6	3302,723	0,109	3302,741	0,124
			σ_5	2,614	0,141	2,617	0,124
			π_4	2,473	0,126	2,493	0,124
			π_3	2,347	0,101	2,369	0,124
			σ_2	2,246		3,245	0,124
			σ_1	zu schwach		2,121	
Na XXII „scharfe" Bedingung ∥ Polarisation	39 590	D_1	π_9	3303,141	0,269	3303,102	0,270
			π_8	2,872		2,832	
		D_2	π_4	3302,432	0,144	3302,418	0,136
			π_3	2,288		2,282	

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Nr. der Aufnahme und Polarisation	Feldstärke in Gauß	Typus	Komponente Nr.	λ beobachtet	Abstand in AE	λ berechnet	Abstand in AE
Na XXIV „scharfe" Bedingung ohne Polarisation	41 088	D_1	σ_{10}	3303,264		3302,248	
					0,135		0,141
			π_9	3,129		3,107	
					0,276		0,281
			π_8	2,853		2,826	
					0,145		0,140
			σ_7	2,708		2,686	
		D_2	σ_6	3302,708		3302,701	
					0,133		0,140
			σ_5	2,575		2,561	
					0,154		0,141
			π_4	2,421		2,420	
					0,141		0,140
			π_3	2,280		2,280	
					0,127		0,141
			σ_2	2,153		2,139	
					0,144		0,139
			σ_1	2,009		2,000	
Na XIII „unscharfe" Bedingung ohne Polarisation	41 600	D_1	σ_{10}	3303,355		3303,331	
					0,153		0,142
			π_9	3,202		3,189	
					0,284		0,284
			π_8	2,918		2,905	
					0,151		0,142
			σ_7	2,767		2,763	
		D_2	σ_6	3302,767		3302,778	
					0,125		0,142
			σ_5	2,642		2,636	
					0,151		0,142
			π_4	2,491		2,494	
					0,153		0,142
			π_3	2,338		2,352	
					0,123		0,142
			σ_2	2,215		2,210	
					0,150		0,142
			σ_1	2,065		2,068	
Na XVI „unscharfe" Bedingung ohne Polarisation	42 650	D_1	σ_{10}	3303,356		3303,339	
					0,153		0,146
			π_9	3,203		3,193	
					0,295		0,292
			π_8	2,908		2,901	
					0,158		0,146
			σ_7	2,750		2,755	
		D_2[1])	σ_6	3302,750		3302,788	
					0,127		0,146
			σ_5	2,623		2,642	
					0,164		0,146
			π_4	2,459		2,496	
					0,143		0,146
			π_3	2,316		2,350	
					0,124		0,146
			σ_2	2,192		2,204	
					0,150		0,146
			σ_1	2,042		2,058	

1) Hier liegt offenbar eine geringe Umkehrung der π-Komponenten von D_2 vor.

Tabelle 3 (Schluß).

Nr. der Aufnahme und Polarisation	Feldstärke in Gauß	Typus	Komponente Nr.	λ beobachtet	Abstand in AE	λ berechnet	Abstand in AE
Na XX „unscharfe“ Bedingung ohne Polarisation	39 707	D_1	σ_{10}	3303,252		3303,251	
					0,141		0,135
			π_9	3,111		3,116	
					0,267		0,272
			π_8 [1])	2,844		2,844	
					0,151		0,135
			σ_7	2,693		2,709	
		D_2	σ_6	3302,693		3302,696	
					0,153		0,136
			σ_5	2,540		2,560	
					0,143		0,136
			π_4	2,397		2,424	
					0,142		0,136
			π_3	2,255		2,288	
					0,111		0,136
			σ_2	2,144		2,152	
					0,148		0,136
			σ_1	1,996		2,017	

Die charakteristischste und zahlenmäßig größte der quantitativen Störungserscheinungen ist die relative Verschiebung der π-Gruppen gegeneinander. Sie zeigt sich in der Abweichung der Abstände x und z (vgl. S. 21 Schema) voneinander, während eigentlich $z = x$ sein sollte. Der Zusammenhang dieser Verschiebung mit der Feldstärke ist in Tab. 4 zu erkennen.

Tabelle 4.

Bezeichnung der Aufnahme	Feldstärke in Gauß	Abstand x in AE	Abstand z in AE	z — x in AE	z — x in ν
	H =				
Na XII („scharfe“ Beding.)	32 708	0,620	0,632	0,012	0,11
Na XI „ „	32 988	0,620	0,640	0,020	0,18
Na Xb „ „	36 284	0,620	0,641	0,021	0,19
Na XX „ „	39 590	0,620	0,646	0,026	0,24
Na XXIV „ „	41 088	0,620	0,641	0,021	0,19
Na XIII („unscharfe“ „	41 600	0,624	0,646	0,022	0,20

Die absolute Größe von $z - x$ (etwa 0,02 AE im Mittel) übersteigt bei weitem die Größe des maximalen Meßfehlers, die Existenz

1) Diese Komponente ist an ihre berechnete Lage 3302,844 angeschlossen, da diese Aufnahme keine geeignete Bezugslinie enthält.

der Verschiebung steht also außer Zweifel. Die Aenderung von $z-x$ von einer Feldstärke zur andern ist dagegen fast von der Größenordnung der Meßfehler, der Versuch, aus Tab. 4 die Funktion $z-x=f(H)$ abzuleiten, ist deshalb ohne große Bedeutung. Man kann sich aber dem Eindruck immerhin nicht verschließen, daß $z-x$ mit wachsendem H zunimmt. Trägt man die Werte $z-x$ und H als Kurve auf und macht die Annahme: $z-x=0$ für $H=0$, so bekommt man im Mittel einen Kurvenzug von anfangs geringer, von etwa $38\cdot 10^3$ Gauß an stark zunehmender Krümmung. Bei der starken Streuung der Wertereihe für $z-x$ ist die Beweiskraft dieser Kurvendarstellung sehr gering und ihre Wiedergabe deshalb unterblieben.

Die qualitativen Anomalien.

Zur Beschreibung der qualitativen Anomalien wird auf die Vergrößerung des Linienpaares 3303 Bezug genommen, die an anderer Stelle [1]) von Verf. veröffentlicht worden ist. Diese Vergrößerung zeigt, daß die Komponenten π_4 und π_8 außerordentlich verstärkt sind, desgleichen die Komponente σ_2. Diese Intensitätsänderungen treten bei großen Feldstärken (42 000 Gauß) erheblich mehr hervor als bei kleineren (24 000 Gauß). Sie sind außerdem bei der „unscharfen“ Bedingung stärker ausgebildet als bei der „scharfen“. Die entsprechenden Linien des Kaliums 4044 und 4047 AE zeigen keinerlei quantitative Anomalie und von der beschriebenen qualitativen nur eine noch eben erkennbare Andeutung, daß die Komponente π_8 größere Intensität besitzt als π_9. Der Abstand in Wellenzahlen beträgt bei dem Natriumpaar $\delta\nu=5{,}7$, bei dem Kaliumpaar $\delta\nu=20{,}3$. Der verschiedene Grad der Störungserscheinungen bei beiden Paaren ist ein deutliches Zeichen, daß diese Störung eine Funktion der Schwingungsdifferenz der sich beeinflussenden Linien ist und mit abnehmender Schwingungsdifferenz wächst. Auch die qualitativen Anomalien, die beim Natriumpaar zu beobachten sind, finden sich in ganz analoger Weise bei der ersten Nebenserie wieder.

Die Na-Linie 2852,91 $(1{,}5\,\mathfrak{s}-4\,\mathfrak{p}_i)$.

Die Analyse dieser Linie ist schwierig wegen der Unschärfe und geringen Intensität und der vergleichsweise kleinen Trennung

1) F. Paschen und E. Back, Ann. d. Phys. 1913. 39. S. 931 (Anhang).

der Komponenten durch das Gitter bei dieser Wellenlänge. Es wurde eine große Zahl von Aufnahmen dieser Linie gemacht, die alle übereinstimmend das Bild eines diffusen Triplets von ungefähr normaler Aufspaltung mit parallel polarisierter Mittel- und unvollständig polarisierten Außenkomponenten geben. Eine Diskussion dieser Aufnahmen ist schon früher vom Verf. mitgeteilt worden [1]). Es ist nicht unmöglich, daß diese Diskussion in gewissem Grade einer Richtigstellung bedarf. Es war früher die Annahme gemacht worden, daß die Linie 2852 ohne Magnetfeld tatsächlich eine einfache Linie sei. Die Erzeugung der Linie im Geißler-Rohr, die allein hierüber eine sichere Entscheidung hätte bringen können, gelang nicht. Es ist nun durchaus nicht unmöglich, daß diese Linie in der Tat noch eine Doppellinie ist und zwar würde sich aus der Analogie mit K ein Abstand $\delta\nu = 2{,}0$ etwa ergeben, was ungefähr einem Abstand von 0,22 AE gleichkäme. Tatsächlich zeigen sämtliche Funkenaufnahmen zwei Linien im Abstande 0,21 AE, sie wurden jedoch früher als Umkehrungsränder der einfachen Linie gedeutet und zwar in Uebereinstimmung mit den Angaben aller früheren Beobachter. Nun erhält die Vermutung, daß die beiden Umkehrungsränder in Wahrheit nicht solche, sondern die Doppellinie selbst sind, eine starke Stütze durch die Aufnahmen, in denen das Paar 3303 auch ohne Magnetfeld nicht umgekehrt erschienen ist. Es ist nicht wohl denkbar, daß ein höheres Serienglied in Umkehrung erscheint, wenn die vorangehenden Glieder rein in Emission vorhanden sind. Unter dieser Voraussetzung, daß die Doppellinie 2852 eine Trennungsweite von 0,21 AE hat, könnten die früher mitgeteilten Beobachtungen etwas anders gedeutet werden. Es ist dann nicht unwahrscheinlich, daß die parallel schwingende Mittelkomponente die bei dieser im Verhältnis zu $\delta\nu$ „großen“ Feldstärke abnorm verstärkte Komponente π_8 von D_1 darstellt und die diffusen Verbreiterungen zu beiden Seiten der Mittelkomponente die vom Gitter nicht mehr aufgelösten verzerrten übrigen Komponenten der D-Linien sind. Die Abnahme der Breite der Seitenkomponenten nach außen bei Vorschaltung eines Polarisators, der das senkrechte Licht abblendet, würde damit erklärt sein. Allerdings dürfte es hierdurch aber auch zugleich als aussichtslos erwiesen sein, den Typus dieser Doppellinie mit dem Gitter im einzelnen zu analysieren, dessen die Auflösungskraft bei dieser Wellenlänge nicht mehr hinreicht.

1) a. a. S. 930 ff.

Der Typus der Hauptserie von K, Rb und Cs.

Von K wurde das Linienpaar 4044,29 und 4047,62, von Rb das Paar 4201,98 und 4215,72 [1]), von Cs das Paar 4555,44 und 4593,34 im Magnetfeld untersucht. Sämtliche Linienpaare zeigen rein entwickelte D-Typen und zwar stets den D_2-Typus nach kleinen, den D_1-Typus nach großen Wellenlängen liegend. Störungserscheinungen quantitativer Art sind nicht vorhanden, solche qualitativer nur in eben merklicher Weise, wie schon erwähnt, noch bei der K-Linie 4047, die übrigen Paare zeigen auch diese nicht mehr.

Die angeführten Beobachtungen erbringen den Beweis, daß sämtliche Typen der II. Nebenserien der Alkalien D-Typen sind und daß in der Hauptserie ebenso wie das Grundglied auch das nächstfolgende Glied D-Typen zeigt. Die Geltung beider Sätze der P. R. ist somit für alle diese Fälle ohne Ausnahme erwiesen. Die Sonderstellung des Lithiums ist als Wirkung eines übergeordneten Prinzips (magnetischer Nahwirkungseffekt) erklärt und bedeutet somit keine Durchbrechung der P. R.

B. Die magnetischen Typen der ersten Tripletnebenserie.

Für die I. Nebenserie sind bisher noch keine allgemeingültigen magnetischen Typen aufgestellt worden, wie sie für die II. Nebenserie aller Elemente angegeben werden können. Die I. Nebenserie der Triplets ist eingehend untersucht von Runge und Paschen [2]) für Hg, für Ca, Sr, Cd, Zn, Mg, Hg von Miller [3]) für Ca und Sr außerdem nochmals von Moore [4]). Die beiden letzten Beobachter kommen zu dem Schluß, daß die P. R. zwar in einzelnen Fällen für die I. Nebenserie zu gelten scheine, im allgemeinen aber hier durchaus nicht erfüllt werde. Damit ist die Existenz von Normaltypen, wie solche für die II. Nebenserie bestehen, in Abrede gestellt. Als besonderes Merkmal wird von den früheren Beobachtern außerdem hervorgehoben, daß eine durchgehende einfache

1) Die Messung dieser Linie wurde beeinträchtigt durch die fast genau am gleichen Orte liegende Sr-Linie 4215,66, die gleichfalls den Typus D_1 hat und auf allen Aufnahmen zusammen mit der Sr-Linie 4077 erschien. Selbst $CsNO_3$ „purissimum“ war nicht frei von dieser Restlinie des Sr.

2) Abhandl. d. Berl. Akad. 1902 Anhang.

3) Ann. d. Phys. 24. S. 112 ff.

4) Astroph. Journ. XXIII 1911. S. 389 ff. Phys. Zs. XII. 1911. S. 443 ff.

Beziehung zur Runge schen Zahl a, die in der II. Nebenserie der einfachen Linien Dublets und Triplets deutlich ausgeprägt ist, für die I. Nebenserie durchaus nicht bestehe. Die wechselseitige Uebereinstimmung der Angaben der früheren Beobachter ist aber so mangelhaft, daß ihren Schlüssen die Ueberzeugungskraft fehlt. Im folgenden werden aus dem Spektrum des Cd gewisse Typen der I. Nebenserie der Triplets entwickelt. Sie werden — zunächst versuchsweise — als die allgemeingültigen regulären Typen der I. Tripletnebenserie angesehen und mit den entsprechenden Typen von Sr, Ca, Zn und Hg verglichen. Es wird sich zeigen, daß die bei Cd gefundenen Typen tatsächlich allgemeingültig sind und das Typenschema lediglich von Fall zu Fall im Maße des magnetischen Nahwirkungseffektes quantitative Verzerrungen und Intensitätsänderungen einzelner Komponenten erfährt. Die quantitativen Aenderungen schwanken bei den nachfolgenden Beobachtungen je nach dem Grade der Nahwirkung von eben merklicher Größe bis zu etwa $^1/_{10}$ der der Komponentenabstände. Die völlige Sonderstellung des Mg ist durch Herrn Professor Paschen[1]) schon früher restlos aufgeklärt und damit der Nachweis erbracht worden, daß auch sie keineswegs einen Widerspruch zur P. R. enthält.

1. Cadmium.

Die nachfolgenden Messungen sind Aufnahmen bei sehr verschiedenen Feldstärken entnommen. Maßgebend für die Auswahl war ausschließlich die Vollkommenheit der Definition des Typus, der jeweils zur Darstellung kommt. In keinem Falle werden Mittelwerte aus mehreren Aufnahmen oder mehreren Ordnungen derselben Aufnahme gegeben, da hierdurch die tatsächlich vorhandenen Dissymmetrien bis zu einem gewissen Grade ausgeglichen und verdeckt, mithin verfälscht werden können. Selbstverständlich sind die Aufnahmen verschiedener Feldstärken und die verschiedenen Ordnungen miteinander durch Ausmessung verglichen worden. Grundsätzliche Abweichungen von den im folgenden mitgeteilten Messungen haben sich in keinem Falle ergeben. Die Abstände von Hauptlinien und Satelliten wurden — aus gleichen Gründen, wie der Linienabstand des Na-Paares 3303 AE — jeweils ohne Magnetfeld so genau wie möglich bestimmt; den Absolutwerten der Wellenlängen wird hierbei indessen auch hier keine Bedeutung beigelegt.

1) Ann. d. Phys. 39. 1912. S. 901.

Wellenlängen ohne Magnetfeld:

Termkombination	λ in AE v. Verf. beob.	Intensität	Diff. in AE	diff. $\delta\nu$
$2p_1 - md_1$	3610,510	10		
			2,361	18,2
$2p_1 - md_2$	12,871	6		
			1,579	11,78
$2p_1 - md_3$	14,450	1		
$2p_2 - md_2$	3466,201	8		
			1,429	11,89
$2p_2 - md^8$	67,630	5		
$2p_3 - md_3$	3403,600	6	—	—

Zur schematischen Darstellung der Typen verfahren wir ebenso wie bei den D-Linien des Na-Paares 3303 AE (S. 21) und bezeichnen mit σ die senkrecht zu den magnetischen Kraftlinien, mit π die parallel zu ihnen polarisierten Komponenten, mit dem angefügten Index die laufende Nummer der Komponente in Richtung von kleinen zu großen Wellenlängen. J_0 bedeutet die durch Schätzung bestimmte „Normalintensität" jeder Komponente für den Grenzfall $\delta\nu = \infty$, also unter Abstraktion von der qualitativen Störung durch Nahwirkung (vgl. S. 37). Das Maß der Intensitätsstörung ergibt sich aus dem Vergleich der Normalintensität mit der beobachteten (i). Für jeden Typus ist die größte darin vorkommende Intensität = 10 gesetzt. Einen Anhalt für das Intensitätsverhältnis von Komponenten verschiedener Typen zueinander gibt das Produkt aus dem Verhältnis der mitgeteilten J_0 zu i und dem Intensitätsverhältnis der in Frage stehenden Linien ohne Magnetfeld. Die „Normalabstände" der einzelnen Komponenten von der Lage der Linie ohne Magnetfeld („Nullage") sind in jedem Schema in Bruchteilen der Rungeschen Zahl a angegeben. Den Beweis für die quantitativen Verhältnisse liefern die beigegebenen Zahlentabellen[1]). Das + (—)-Zeichen bedeutet Fortschreiten von der Nullage nach wachsenden (abnehmenden) Wellenlängen.

1) Der Grad der Uebereinstimmung der Beobachtungen mit dem Typenschema, sowie Art und Maß der Störungserscheinungen springt noch deutlicher in die Augen, wenn man die in den folgenden Tabellen der Elemente Cd, Sr, Zn, Ca enthaltenen „beobachteten" und „berechneten" Wellenlängen der magnetischen Komponenten unter Berücksichtigung der angegebenen $J_0 =$ und $i =$ Werte auf Millimeterpapier überträgt.

Typus I $2p_1 - md_1$ (1. Hauptlinie)

Schema:

Polarisation u. Komponente Nr.	Abstand von der Nullage	J_0	Polarisation u. Komponente Nr.	Abstand von der Nullage	J_0
σ_1	$-\frac{10}{6}$ a	1	π_9	$+\frac{1}{6}$ a	10
σ_2	$-\frac{9}{6}$ „	4	π_{10}	$+\frac{2}{6}$ „	10
σ_3	$-\frac{8}{6}$ „	6			
σ_4	$-\frac{7}{6}$ „	8	σ_{11}	$+\frac{6}{6}$ „	10
σ_5	$-\frac{6}{6}$ „	10	σ_{12}	$+\frac{7}{6}$ „	8
			σ_{13}	$+\frac{8}{6}$ „	6
π_6	$-\frac{2}{6}$ „	10	σ_{14}	$+\frac{9}{6}$ „	4
π_7	$-\frac{1}{6}$ „	10	σ_{15}	$+\frac{10}{6}$ „	1
π_8	0	10			

Prototyp: Cd 3610,510 AE.

Aufnahme mit Cd = Elektroden in Siloxydrohr, Vacuumfunke.
H = 28 540 Gauß.

beob. Komponente Nr.	Polarisation beobachtet	i beobachtet	λ AE beobachtet	Diff.	Typus I berechnet	Komponente des Schemas
1	σ	1	3610,215		3610,218	σ_1
				0,026		
2	σ	4	0,241		0,247	σ_2
				0,035		
3	σ	6	0,276		0,276	σ_3
				0,031		
4	σ	8	0,307		0,306	σ_4
				0,032		
5	σ	10	0,339		0,335	σ_5
6	π	9	0,449		0,452	π_6
				0,024		
7	π	9	0,473		0,481	π_7
				0,031		
8	π	10	0,504		0,510	π_8
				0,029		
9	π	10	0,533		0,539	π_9
				0,028		
10	π	10	0,561		0,568	π_{10}
11	σ	10	0,681		0,685	σ_{11}
				0,022		
12	σ	7	0,703		0,714	σ_{12}
				0,028		
13	σ	5	0,731		0,744	σ_{13}
				0,030		
14	σ	2	0,761		0,773	σ_{14}
15	σ	0,1	zu schwach		0,802	σ_{15}

Mittelwerte: Aus Gruppe σ_1—$_5$ folgt für $\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2 H}$ der Wert $0{,}85 \cdot 10^{-5}$

„ „ σ_{11}—$_{14}$ „ „ „ „ „ $0{,}697 \cdot 10^{-5}$

„ der π-Gruppe „ „ „ „ „ $0{,}77 \cdot 10^{-5}$

„ Gruppe σ_{11}—σ_5 „ „ „ „ „ $9{,}17 \cdot 10^{-5}$

Gesamtmittel aus den σ-Gruppen: $\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2 H} = 0{,}773 \cdot 10^{-5}$

gegen: $2\,a = 9{,}396 \cdot 10^{-5}$, $\frac{a}{6} = 0{,}783 \cdot 10^{-5}$

Abweichung $< 2\%$.

Störungserscheinungen durch Nahwirkung:

1. σ_1—$_5$-Gruppe zu weit aufgespalten
2. σ_{11}—$_{15}$ „ „ eng „
3. Der Mittelwert der Aufspaltung beider σ-Gruppen entspricht genau dem des Normaltypus I.
4. Die π-Gruppe ist als Ganzes unter Erhaltung der schematischen Aufspaltungsgröße nach kleinen Wellenlängen verschoben (vom Satelliten 3612,87 abgedrängt).

Sämtliche Erscheinungen sind denen der Na-Linie 330 2 (vgl. S. 21 f.) analog. Die Unsymmetrien in der Lage der Komponenten sind reell und beruhen nicht auf Meßfehlern.

Miller gibt den Typus als Triplet mit breiten Komponenten und der Aufspaltung $\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2 H} = 5{,}1 \cdot 10^{-5}$ an.

Es ist bemerkenswert, daß Lohmann[1]) den vorgelegten Typus mit 15 Komponenten und der Aufspaltung $\frac{a}{6}$ für die Neon-Linie 6402 findet, freilich ohne die Stellung dieser Linie im Seriensystem zu kennen.

Typus II.

$2p_1 - md_2$ (1. Satellit der 1. Hauptlinie).

	Polarisation u. Komponente Nr.	Abstand von der Nullage	J_0	Polarisation u. Komponente Nr.	Abstand von der Nullage	J_0
Schema:	σ_1	— 11 a/6	2	π_7	+ 2 a/6	10
	σ_2	— 9 „	8	π_8	+ 4 „	4
	σ_3	— 7 „	8			
	σ_4	— 5 „	8	σ_9	+ 5 „	8
				σ_{10}	+ 7 „	8
	π_5	— 4 „	10	σ_{11}	+ 9 „	8
	π_6	— 2 „	4	σ_{12}	+11 „	2

1) W. Lohmann, Dissert. Halle 1907.

Prototyp: Cd 3612,871 Cd — Ag-Legierung auf Kohle, Funke in Luft, H = 36 690.

1. Polarisation parallel zu den Kraftlinien.

beobachtete Komponente Nr.	i beobachtet	λ AE beobachtet	Diff.	Typus II berechnet	Komponente des Schemas
1	10	3612,735		3612,721	π_5
			0,061		
2	1	2,796		2,796	π_6
			0,145		
3	4	2,941		2,946	π_7
			0,100		
4	8	3,041		3,025	π_8

Aus π_8—π_5 beobachtet folgt $\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2 H} = 6{,}40 \cdot 10^{-5}$ gegen $\frac{8a}{6} = 6{,}27$.

Aus π_7—π_6 beobachtet folgt $\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2 H} = 3{,}04 \cdot 10^{-5}$ gegen $\frac{2a}{3} = 3{,}103 \cdot 10^{-5}$.

Die Erfüllung des Typus II für die π-Komponenten ist hiermit erwiesen.

Störungserscheinungen: Verschiebung und Intensitätsverteilung von π_8 und π_5 so, wie von Na 330 **3**, von π_6 und π_7 dagegen so, wie von Na 330 **2**. Man erhält den Eindruck, daß π_8 und π_5 die Störung von der Hauptlinie 3610,5, π_6 und π_7 dagegen die Störung vom Satelliten 3614,4 erfahren. Die starke Unsymmetrie in der Lage der beiden π-Gruppen (π_8 und π_5 einerseits und π_6 und π_7 andrerseits) relativ zueinander sind reell.

2. Polarisation senkrecht zu den Kraftlinien.

beobachtete Komponente Nr.	i beobachtet	λ AE beobachtet	Diff.	Typus II berechnet	Komponente des Schemas
1	4	3612,455		3612,459	σ_1
			0,076		
2	4	2,531		2,534	σ_2
			0,079		
3	4	2,610		2,608	σ_3
			0,086		
4	4	2,696		2,684	σ_4
5	4	3,067		3,058	σ_9
			0,065		
6	4	3,132		3,134	σ_{10}
			0,072		
7	4	3,204		3,208	σ_{11}
			0,079		
8	4	3,283		3,283	σ_{12}

Mittelwerte: Aus Gruppe σ_{1-4} folgt $\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2 H} = 1{,}711 \cdot 10^{-5}$

„ „ σ_{9-12} „ „ $= 1{,}551$

Gesamtmittel aus beiden $= 1{,}631$

gegen $\frac{a}{3} = 1{,}57$.

Verlauf der Störungserscheinungen teils wie bei Na 330 **2**, teils wie bei Na 330 **3**.

Miller mißt die Linie als Quadruplet von der Aufspaltung $\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2 H} = \pm 5{,}74$ und $\pm 2{,}81$, die er als $\frac{10a}{8}$ und $\frac{5a}{8}$ deutet.

Typus III. $2\,p_1 - md_3$ (2. Satellit der 1. Hauptlinie).

Schema:

Polarisation u. Komponente Nr.	Abstand von der Nullage	J_0	Polarisation u. Komponente Nr.	Abstand von der Nullage	J_0
σ_1	$-\frac{5}{2}\,a$	10	σ_6	$+\frac{1}{2}\,a$	1
σ_2	$-\frac{3}{2}$ „	4	π_7	$+1$ „	6
π_3	-1 „	6	σ_8	$+\frac{3}{2}$ „	4
σ_4	$-\frac{1}{2}$ „	1	σ_9	$+\frac{5}{2}$ „	10
π_5	0	6			

Prototyp: Cd 3614,450 Cd — Ag-Legierung auf Kohle, Funke in Luft, H = 36 690.

beob. Komponente Nr.	i beobachtet	Polarisation beob.	λ AE beobachtet	Diff.	Typus III berechnet	Komponente des Schemas
1	2	σ	3613,962		3613,890	σ_1
				0,196	0,224	
2	4	σ	4,158		4,114	σ_2
				0,079	0,112	
3	1	π	4,237		4,226	π_3
				0,128	0,112	
4	1	σ	4,365		4,338	σ_4
				0,107	0,112	
Mitte: 5	2	π	4,472		4,450	π_5
—	0	—	zu schwach		4,562	σ_6
				0,223		
6	3	π	4,695		5,674	π_7
7	½	σ	zu schwach		4,786	σ_8
				0,340		
8	1	σ	5,035		5,010	σ_9

Mittelwerte:

1. σ_9—σ_1 beobachtet $\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2 H} = 22{,}5$; $5a = 23{,}5 \cdot 10^{-5}$
2. π_7—π_3 „ „ $= 9{,}49$; $2a = 9{,}4$
3. Gruppe $(\sigma,\pi)_4$—$_1$ „ „ $= 2{,}22$ } $\frac{a}{2} = 2{,}35$.
4. „ $(\sigma,\pi)_6$—$_9$ „ „ $= 2{,}37$ }

Störungserscheinungen: Die Intensitätsänderungen sind ungewöhnlich stark (vgl. σ_8 gegenüber σ_2 und σ_6 gegenüber σ_4), jedoch, verglichen mit dem Na-Paar 3303 gegenläufig, denn bei Cd 3614,45 AE sind die der Nachbarlinie 3612,8 zugewandten σ-Komponenten und die ihr abgewandten π-Komponenten verstärkt!

Miller gibt an Stelle dieses Typus ein Quadruplet.

Typus IV. $2\,p_2 - m\,d_2$ (2. Hauptlinie).

Schema:

Polarisation und Komponente Nr.	Abstand von der Nullage	J_0
σ_1	$-\,{}^9/_6$ a	1
σ_2	$-\,{}^7/_6$ „	5
σ_3	$-\,{}^5/_6$ „	10
π_4	$-\,{}^1/_3$ „	8
π_5	0	10
π_6	$+\,{}^1/_3$ „	8
σ_7	$+\,{}^5/_6$ „	10
σ_8	$+\,{}^7/_6$ „	5
σ_9	$+\,{}^9/_6$ „	1

Prototyp: Cd 3466,201 Cd — Ag-Legierung auf Kohle. Funke in Luft, H = 35 500.

beob. Komponente Nr.	i beobachtet	Polarisation beobachtet	λ AE beobachtet	Diff.	Typus IV berechnet	Komponente des Schemas
1	½	σ	3465,889	0,070	3465,907	σ_1
2	2	σ	5,959	0,075	5,972	σ_2
3	6	σ	6,034	0,088	6,038	σ_3
4	4	π	6,122	0,067	6,136	π_4
5	10	π	6,189	0,069	6,201	π_5
6	8	π	6,258	0,110	6,266	π_6
7	6	σ	6,368	0,057	6,364	σ_7
8	4	σ	6,425	0,061	6,430	σ_8
9	1	σ	6,486		6,495	σ_9

Mittelwerte: Aus der π-Gruppe folgt für $\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2 H}$ der Wert $1{,}60 \cdot 10^{-5}$

„ „ $\sigma_{1 \text{ bis } 3}$ „ „ „ „ „ „ 1,71

„ „ $\sigma_{7 \text{ bis } 9}$ „ „ „ „ „ „ 1,41

„ beiden σ-Gruppen zusammen „ „ 1,56

$$\text{gegen } \frac{a}{3} = 1{,}566.$$

$$\text{Aus } \sigma_7 — \sigma_3 \text{ folgt } \frac{\Delta\lambda}{\lambda^2 H} = 7{,}84 \text{ gegen } \frac{10}{6}\, a = 7{,}83.$$

Störungserscheinungen:

1. Die Aufspaltungen der $\sigma_7 — _9$-Gruppe sind zu klein, die der $\sigma_1 — _3$-Gruppe zu groß, also genau wie bei Na 330 **2**.
2. Die π-Gruppe hat merklich die geforderte Aufspaltung, ist aber als Ganzes nach kleinen Wellenlängen verschoben (vom Satelliten 3467,6 abgedrängt, ebenfalls in genauer Analogie von Na 330 **2** AE).
3. Intensitätsveränderungen gleichfalls genau analog Na 330 **2** AE.

Miller gibt an Stelle des Typus ein Triplet mit der Aufspaltung −4,32; 0; +4,15.

Typus V. $2\,p_2 — m\,d_3$ (Satellit der 2. Hauptlinie.)

Schema:

Polarisation und Komponente Nr	Abstand von der Nullage	J_0
σ_1	$-\,{}^3/_2$ a	6
π_2	$-\,1$ „	10
σ_3	$-\,{}^1/_2$ „	6
σ_4	$+\,{}^1/_2$ „	6
π_5	$+\,1$ „	10
σ_6	$+\,{}^3/_2$ „	6

Prototyp: Cd 3467,630 Cd — Ag-Legierung auf Kohle, Funke in Luft, H = 35 500.

beob. Komponente Nr.	i beobachtet	Polarisation beobachtet	λ AE beobachtet	Diff.	Typus V berechnet	Komponente des Schemas
1	7	σ	3467,330	0,100	3467,331	σ_1
2	10	π	7,430	0,098	7,431	π_2
3	7	σ	7,528	0,203	7,531	σ_3
4	4	σ	7,731	0,100	7,729	σ_4
5	7	π	7,831	0,104	7,829	π_5
	4	σ	7,935		7,929	σ_6

Die Mittelwerte weichen kaum merklich von den Einzelwerten ab. Die Störungserscheinungen verlaufen quantitativ und qualitativ genau analog Na 330 3 AE.

Miller gibt den Typus im Schema richtig an, jedoch mit einer Abweichung des beobachteten Aufspaltungswertes von dem des Schemas um 6%.

Typus VI.

$2p_3—md_3$ (3. Hauptlinie).

Schema:

Polarisation und Komponente Nr.	Abstand von der Nullage	J_0
σ_1	$-\frac{1}{2}$ a	8
π_2	0	10
σ_3	$+\frac{1}{2}$ a	8

Prototyp: Cd 3403,600 Cd — Ag-Legierung auf Kohle, Funke in Luft H = 35 500.

Unsymmetrisches Triplet. Für den Abstand $\sigma_3—\sigma_1$ folgt für $\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2 H}$ der Wert 4,680 gegen a = 4,698. Die π-Komponente ist um 6% gegen große Wellenlängen hin verschoben. Diese Unsymmetrie ist merkwürdig, weil sie, verglichen mit dem Na-Paar 3303, wo gegenseitige Abstoßung der π-Gruppen des Paares auftritt, gegenläufig, und der Abstand von der Linie 3467 AE, die als Störungsursache in Betracht kommt, sehr groß ist.

Man bemerkt, daß die gegenläufigen Störungserscheinungen, nämlich Intensitätsänderung von 3614,45 und Verschiebung der π-Komponente von 3403,60 nach großen Wellenlängen beide mit dem Term md_3 verknüpft sind.

Miller gibt den Typus dem Schema nach richtig an, jedoch mit einer Abweichung des beobachteten Aufspaltungswertes vom Schema um 6%. Die Unsymmetrie bemerkt er nicht.

Die am Beispiel des Cd entwickelten Typen fassen wir als die regulären auf, die immer der I. Tripletnebenserie, sofern diese normal ausgebildet ist, zukommen. Die vorgelegten Schemata dieser regulären Typen, die von den bei Cd bereits bemerkten Störungserscheinungen ganz abstrahieren, sind nach dem bei dem Na-Paar 3303 entwickelten Anschauungen als der Grenzfall für einen Linienabstand $\delta\nu = \infty$ anzusehen, und es darf mithin erwartet werden, daß sie quantitativ und qualitativ um so exakter erfüllt sind, je

größer $\delta\nu$ bei einem Elemente ist (also je größer die Differenzen $p_2—p_1$ und $p_3—p_2$ bzw. $d_2—d_1$ und $d_3—d_2$), daß andererseits um so stärkere Symmetrie- und Intensitätsstörungen auftreten, je kleiner $\delta\nu$ wird.

Unter diesem Gesichtspunkte sollen nunmehr die Elemente Sr, Ca, Zn und Hg betrachtet werden. Es sei bemerkt, daß bei diesen Elementen für die Analyse der I. Hauptlinie ($2p_1—md_1$) auf die Anwendung des Vakuumfunkens verzichtet wurde. Die I. Hauptlinie stellt sich deshalb im folgenden nur als „Triplet mit breiten Komponenten" dar — nicht aber weil sie in diesen Fällen wirklich ein solches ist, sondern nur, weil die hier angewandte Technik zur völligen Auflösung des Typus nicht hinreicht.

2. Strontium.

Bei Sr beträgt die Schwingungsdifferenz zwischen Hauptlinien und Satelliten etwa 20 Einheiten [1]), eine erhebliche Störung durch Nahwirkungseffekt ist also nicht zu erwarten. Dagegen wird der Tatbestand durch einen anderen störenden Umstand verdunkelt, der die früheren Beobachter irregeführt hat: den Linien der I. Nebenserie sind hier gewisse Kombinationslinien vom magnetischen Typus 3 a/2 sehr nahe benachbart, so daß sie im Magnetfeld die Linien der I. Nebenserie teilweise überlagern oder sogar einschließen. Rydberg [2]) hat diese Tatsache erkannt und die I. Nebenserie richtig angegeben. Kayser [3]) folgt ihm jedoch nicht ganz, sondern gibt z. T. die Wellenlängen als zur I. Nebenserie gehörig an, die tatsächlich die erwähnten Kombinationslinien sind. Dieselben Zahlen gibt Dunz [4]). Miller und Moore legen beide Kaysers irrtümliche Angaben zugrunde.

Genaue Kenntnis der Lage der genannten Kombinationslinien relativ zu den Linien der I. Nebenserie ist zur richtigen Deutung der magnetischen Typen notwendig. Diese Wellenlängenbestimmung wurde daher nochmals ausgeführt und den Literaturangaben gegenübergestellt.

---

1) $d_3—d_2 = 15{,}2$; $d_2—d_1 = 22{,}9$.

2) Ann. d. Phys. 50, 1893, S. 630 ff., 52, 1894, S. 123 f.

3) Handbuch der Spektroskopie. VI. Tabellen zu Sr. S. 542.

4) Unsere Kenntnisse von den Seriengesetzen der Linienspektra, Leipzig 1911, S. 36. Anders Saundars, der Rydberg folgt.

Wellenlängen ohne Magnetfeld.

Linie Nr.	I. Kayser und Runge	II. Rydberg	III. Verfasser	IV. Termkombination
1	4971,85	4971,85	4971,861	$2\,p_1 - 3\,d_3$
2	68,11	68,11	68,118	$2\,p_1 - 3\,d_2$
3	62,45	62,45	62,450	$2\,p_1 - 3\,d_1$
4	4876,35	4876,49 [1]	4876,479	Komb. 3 a/2
5		76,23	76,235	$2\,p_2 - 3\,d_3$
6	72,66	72,66	72,660	$2\,p_2 - 3\,d_2$
7	4832,23	4832,23	4832,230	Komb. 3 a/2
8			32,173	$3\,p_3 - 3\,d_3$

Nur die Außerachtlassung der Angaben Rydbergs hat die früheren Beobachtungen der magnetischen Effekte auf falsche Wege geleitet und zu dem irrigen Schlusse geführt, daß die Zeemantypen der I. Tripletnebenserie des Sr mit denen des Cd und Ca keine Aehnlichkeit hätten [2]). Der wahre Sachverhalt war unschwer zu erkennen, denn die in vorstehender Tabelle als Nr. 4, 5 bzw. 7 und 8 bezeichneten Linien sind bereits in erster Ordnung deutlich voneinander getrennt, die Linien der I. Nebenserie sind allerdings im Verhältnis zu den benachbarten Kombinationslinien sehr schwach.

Dieser Sachlage entsprechend werden in nachfolgenden Tabellen auf Grund der in Sp. III der vorangehenden angeführten Wellenlängen die magnetischen Komponenten der Linien 1, 2, 3, 5, 6, 8 nach unserem Typenschema, der Linien 4 und 7 entsprechend dem Typus 3 a/2 berechnet und mit den Wellenlängen der beobachteten magnetischen Komponenten verglichen. Dabei entwirrt sich das Bild und es stellt sich heraus, daß die beobachteten Wellenlängen rein und ohne Rest sich in die Komponenten der Kombinationslinien 4 und 7 und in die Komponenten unseres Typenschemas auflösen.

1. 4962,450 I. Hauptlinie Typus I (Schema S. 31) $2\,p_1 - m\,d_1$.

Die Trennung in 15 Komponenten ist hier, wie bemerkt, aus technischen Gründen nicht vollständig, jedoch sind die stärksten Komponenten σ_5, π_8 und σ_{11} erkennbar. Hieraus berechnet sich $\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2 H}$ für $\sigma_{11}-\sigma_5$ zu 4,67 gegenüber 4,698 des vorgelegten Typus. Abweichung < 1 %.

1) Vgl. Rydbergs ausdrücklichen Hinweis Ann. d. Phys. 52, 1894, S. 130.
2) Moore, Phys. Zs. XII. 1911. S. 446.

2. 4968,118, 1. Satellit der I. Hauptlinie, Typus II (Schema S. 32) $2p_1 - md_2$.

Schwach und nur in 1. Ordnung zu messen. Die σ-Gruppen sind hierbei nicht ganz aufgelöst. Für eine Feldstärke H = 33 570 folgt:

Komponente Nr.	Bezeichnung im Typenschema	Typus II berechnet	Verfasser beobachtet	Polarisation beobachtet
12	σ_{12}	4968,831	4968,832	
11	σ_{11}	8,702	bis	σ
10	σ_{10}	8,572		
9	σ_9	8,442	8,476	
8	π_8	8,377	8,363	π
7	π_7	8,248	zu schwach	
6	π_6	7,988	„ „	
5	π_5	7,858	7,872	π
4	σ_4	7.794	7,759	
3	σ_3	7,664	bis	σ
2	σ_2	7,534		
1	σ_1	7,404	7,428	

Die Uebereinstimmung des gemessenen mit dem vorgelegten Typus ist für eine Messung 1. Ordnung befriedigend und zum mindesten ausreichend überzeugend. Moore beobachtet ein Quadruplet mit richtiger Aufspaltung der π-Komponenten und zwei senkrecht polarisierte Außenkomponenten bei 4968,67 und 4967,56 (umgerechnet auf H = 35 570 Gauß). Daß auch in Moores Messung sich der vorgelegte Typus II verbirgt, ist offensichtlich.

3. 4971,861, 2. Satellit der I. Hauptlinie, $2p_1 - md_3$, ist im Magnetfeld zur Messung zu schwach.

4. 4872,66, II. Hauptlinie Typus IV (Schema S. 35) $2p_2 - md_2$. Vollständig in ein Nonet aufgelöst. Aus der π-Gruppe folgt: $\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2 H} = 1{,}607$, aus den σ-Gruppen im Mittel 1,558, gegen $\frac{a}{3} = 1{,}556$. Für die Komponenten σ_7—σ_6 folgt: $\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2 H} = 3{,}9$ gegen $\frac{5a}{6} = 3{,}915$.

Damit ist der vorgelegte Typus IV exakt erfüllt.

Miller und Moore geben statt dessen beide ein Triplet mit diffusen Komponenten.

5. 4876,235 Satellit der II. Hauptlinie $2p_2 - md_3$, Typus V (Schema S. 36).

Die naheliegende Kombinationslinie 4876,479 erschwert die Uebersicht. Die beiden folgenden Tabellen geben das Bild der Platte in senkrechter und in paralleler Polarisation.

H = 33 570 Gauß, senkrechte Polarisation.

Komponente Nr.	Bezeichnung im Typenschema	Intensität	Verfasser beobachtet	Typus V berechnet	Kombination 3 a/2 berechnet
1	—	10	4877,007	—	4877,025
2	σ_6	1	76,808	4876,797	
3	σ_4	2	76,418	76,422	
4	σ_3	½	76.062	76,047	
5	—	10	75,919	—	75,920
6	σ_1	1	75,691	75,672	

H = 32 700 Gauß parallele Polarisation.

1	π_5	7	4876,627	4876,600	
2	—	10	76,469	—	4876,480
3	π_2	3	75,891	75,870	

Die Tabelle zeigt, daß die Beobachtung genau in die zwei Typen der Kombinationslinie mit der Aufspaltung $\frac{3a}{2}$ einerseits und der Wellenlänge 4876,48 und den Normaltypus V ($2\,p_2$—md_3) anderseits zerfällt. Die quantitativen Verhältnisse entsprechen recht genau den berechneten, woraus folgt, daß die Kombinationslinie und die Linie der I. Nebenserie, obwohl sie sich vollständig überlagern, keine Störung aufeinander ausüben. Die früheren Beobachter haben offenbar diesen ganzen Zusammenhang übersehen.

6. 4832,173 III. Hauptlinie $2p_3 - md_3$ Typus VI (Schema S. 37).

Diese Linie ist vollständig eingeschlossen von den senkrechten Komponenten der Kombinationslinie 4832,230, die den Typus $\frac{3a}{2}$ zeigt. Moore gibt hier die Kombinationslinie 4832,230 und eine Linie 4832,15, die er als Trabant der III. Hauptlinie auffaßt. Miller gibt den Typus beider Linien als einen, den er dann begreiflicherweise „ganz unsymmetrisch“ findet. Der Typus der Hauptlinie der I. Nebenserie wird durch die Kombination nicht gestört und gibt den Wert $\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2 H} = 2{,}40$ gegen: $\frac{a}{2} = 2{,}35$. Dieser Wert ist aus den senkrechten Komponenten allein berechnet, da die mittlere mit der Mittelkomponente der Kombinationslinie verfließt.

Die Messung ergibt für ein Feld von 33570 Gauß:

Komponente Nr.	Bezeichnung im Typenschema	Intensität	Verfasser beobachtet	Typus VI berechnet	Kombination 3 a/2 berechnet
1	—	9	4832,77	—	4832,78
2	σ_3	1	2,36	4832,359	
3	—	10	2,23	—	2,230
4	π_2	2	2,175	2,173	
5	σ_1	2	1,983	1,991	
6	—	9	1,170	—	1,680

Die angeführten Beobachtungen dürften den Beweis erbracht haben, daß die Typen der I. Tripletnebenserie des Sr. durchaus dieselben sind wie die des Cd. Die P.R. erleidet hier keine Ausnahme, die anderslautenden Angaben der früheren Beobachter beruhen auf einem nunmehr aufgeklärten Irrtum. Aus den mitgeteilen Messungen geht noch eine weitere Tatsache hervor, die zwar nicht unerwartet, deren exakte Bestätigung aber dennoch nicht unwichtig ist, die nämlich, daß die nicht schwingungsverwandten Kombinationslinien trotz sehr enger Nachbarschaft (bei 4876,48 nur e i n e Einheit in Wellenzahlen!) auf die Linien der I. Nebenserie keinerlei Einfluß ausüben.

3. Zink.

Wellenlängen ohne Magnetfeld.

I. Termkombination	III. Kayser u. Runge Bogen	Diff.	III. Exner und Haschek Bogen	Diff.	Funke	Diff.	IV. Verfasser Funke	Diff.
$2\,p_1 - 3\,d_3$	3346,04		3346,16		—		3346,053	
		0,42		0,38				0,37
$2\,p_1 - 3\,d_2$	45,620		45,78		3345,71		45,685	
		0,49		0,57		0,51		0,55
$2\,p_1 - 3\,d_1$	45,130		45,21		45,20		45,130	
$2\,p_2 - 3\,d_3$	3303,03		3303,16		3303,10		3303,012	
		0,36		0,35		0,35		0,35
$2\,p_2 - 3\,d_2$	2,67		2,81		2,75		2,658	
$2\,p_3 - 3\,d_3$	3382,420		3282,4		3282,4		3282,420	

Die Linienabstände in Spalte IV weichen von denen der anderen Beobachter nicht unerheblich ab. Die Wellenlängen der Spalte V werden im folgenden den Messungen der magnetischen Typen zugrunde gelegt.

1. 3346,053 Typus III (Schema S. 34) $2\,p_1 - m\,d_3$
   3345,685 Typus II (Schema S. 32) $2\,p_1 - m\,d_2$
   3345,130 Typus I (Schema S. 31) $2\,p_1 - m\,d_1$

H = 35 600 Gauß. Parallele Polarisation.

beobachtete Komponente Nr.	Bezeichnung im Typenschema	Intensität beobachtet	λ AE Verfasser beobachtet	Typus berechnet III, II, I	Termkombination
	π_7			3346,240	
	π_5		zu schwach	6,053	$2p_1 - md_3$
	π_3			5,866	
1	π_8	2	3345,832	5,810	
	π_7		zu schwach	5,747	$2p_1 - md_2$
	π_6		„ „	5,623	
2	π_5	8	5,590	5,560	
Rand	π_{10}		5,200	5,192	
	π_9			5,161	
3	π_8	8	bis	5,130	$2p_1 - md_1$
	π_7			5,099	
Rand	π_6		5,060	5,068	

$2p_1 - md_2$ Abstand $\pi_8 - \pi_5$ beobachtet 0,242 AE
„ „ berechnet 0,250 „

Abstand der Schwerpunkte der π-Gruppen von $2p_1 - md_2$ und $2p_1 - md_1$ beobachtet 0,581 AE, berechnet 0,495 „

H = 38 105 Gauß, senkrechte Polarisation.

beobachtete Komponente Nr.	Bezeichnung im Typenschema	Intensität beobachtet	λ AE Verfasser beobachtet	Typus berechnet II, I	Termkombination
	—	—	(zu schwach)	(3346,053)	$2p_1 - md_3$
1	σ_{12}	2	3346,041	6,053	
2	σ_{11}	8	5,957	5,986	
3	σ_{10}	5	5,874	5,919	
4	σ_9	1	5,804	5,852	
					$2p_1 - md_2$
5	σ_4	1	5,616	5,518	
6	σ_3	6	5,528	5,451	
7	σ_2	4	5,435	5,384	
8	σ_1	2	5,394	5,317	
9	σ_{11}	9	5,299	5,350	
					$2p_1 - md_1$
	σ_5	9	4,930	4,930	
10	bis	bis	bis	bis	
	σ_1	1	4,810	4,796	

Schwerpunkt der Gruppe σ_{9-12} 3345,919
„ „ „ σ_{1-4} 5,493
Abstand beobachtet 0,426 AE
„ berechnet 0,534 „

Wenn auch nicht alle Komponenten des Typenschemas wirklich beobachtet werden konnten, so zeigt die Gegenüberstellung von Rechnung und Messung doch auch hier überzeugend, daß die I. Tripletnebenserie der P. R. folgt und durchaus mit Cd identisch ist. Jedoch bemerkt man, daß die Verzerrungen bei Zn quantitativ bedeutender sind als bei Sr und Cd, namentlich auffallend ist die Abweichung des Abstands der Schwerpunkte der σ-Gruppen des Satellitentypus vom berechneten Wert und die relative Verschiebung der π-Gruppen beider Typen gegeneinander.

2. 3303,012 Typus V (Schema S. 36) $2p_2 - md_3$
2,658 Typus IV (Schema S. 35) $2p_2 - md_2$

H = 35600, Parallele Polarisation.

beobachtete Komponente Nr.	Bezeichnung im Typenschema	Intensität beobachtet	λ AE Verfasser beobachtet	Typus berechnet	Termkombination
1	π_5	5	3303,174	3303,194	$2p_2 - md_3$
2	π_2	10	2,830	2,830	
3	π_6	10	2,649	2,720	
4	π_5	4	2,572	2,658	$2p_2 - md_2$
5	π_4	1	2,510	2,596	

Abstand der π-Gruppen von $2p_2 - md_2$ und $2p_2 - md_3$ } beobachtet 0,425 AE; berechnet 0,350 „

H = 38 105 Gauß, senkrechte Polarisation.

beobachtete Komponente Nr.	Bezeichnung im Typenschema	Intensität beobachtet	λ AE Verfasser beobachtet	Typus berechnet	Termkombination
1	σ_6 V	5	3303,351	3303,304	
2	σ_4 V	1	3,159 192	3,110 194	
	σ_9 IV	6	2,936	2,951	$2p_2 - md_3$
	σ_3 V			2,915	
3	σ_8 IV		bis	2,886	
	σ_7 IV	10	2,831	2,820	
4	σ_1 V	1	2,762	2,719	
5	σ_3 IV	6	2,495	2,496	$2p_2 - md_2$
6	σ_2 IV	4	2,408	2,430	
7	σ_1 IV	2	2,320	2,356	

Man sieht aus der Gegenüberstellung von Beobachtung und Berechnung, daß der Sattelit quantitativ gut erhalten aber beträchtlich nach langen Wellen verschoben ist; die Intensitätsverteilung zwischen Satellit und Hauptlinie entspricht dem des Na-Paares 3303 AE. Die Hauptlinie ist außerordentlich stark verzerrt und die relative Verschiebung der π-Gruppen zueinander von solcher Größe, daß über die richtige Zuordnung der beobachteten Komponenten zum Schema fast Unsicherheit bestehen könnte.

Auch in der senkrecht polarisierten Aufnahme zeigt sich der Satellitentypus merklich dem Schema entsprechend, die Hauptlinie aber ähnlich verzerrt wie bei paralleler Polarisation, nur geht die quantitative Störung hier nicht so weit, wie bei den parallelen Komponenten, so daß auch über die Zuordnung der einzelnen beobachteten Komponenten zu denen des Typenschemas kein Zweifel bestehen kann.

3. 3282,420 Typus VI (Schema S. 37) $2p_3 - md_3$.

Triplet entsprechend dem Normaltypus mit unsymmetrischer Lage der Mittelkomponente wie bei Cd.

4. Calcium.

Wellenlängen ohne Magnetfeld.

Linie Nr.	Kayser und Runge		Verfasser		Termkombination
1	4456,810	0,730	4456,813	0,729	$2p_1 - md_3$
2	6,080	1,110	6,084	1,114	$2p_1 - md_2$
3	4,970		4,970		$2p_1 - md_1$
4	4435,860	0,730	4435,858	0,724	$2p_2 - md_3$
	5,130		5,134		$2p_2 - md_2$
5	4425,610		4425,610		$2p_3 - md_3$

Die Schwingungsdifferenzen sind bei diesem Element noch kleiner, wie bei Zn, dementsprechend auch die Störungserscheinungen beträchtlicher. In allen Fällen hat jedoch die Aufspaltungsweite der parallelpolarisierten Komponentengruppen merklich den berechneten Wert.

1. 4456,813 Typus III (zu schwach) $2p_1 - md_3$
   6,084 Typus II (Schema S. 32) $2p_1 - md_2$
   4,970 Typus I (Schema S. 31) $2p_1 - md_1$.

H = 31 705 Gauß, parallele Polarisation
Wellenlängen bezogen auf 4454,882 AE als Mitte von $2\,p_1 - md_1$.

beobachtete Komponente Nr.	Bezeichnung im Typenschema	Intensität beobachtet	λ AE Verfasser beobachtet	Typus berechnet	Termkombination
1	π_8 II	4	4456,234	4456.192	
	π_7 „	0	zu schwach	6,094	$2\,p_1 - md_2$
	π_6 „	0	„ „	5,898	
2	π_5 „	10	5,800	5,800	
	π_{10} I	1	4,995	4,980	
	π_9 „	bis	bis	4,931	
3	π_8 „	8	4,882	4,882	$2\,p_1 - md_1$
	π_7 „	bis	bis	4,833	
	π_6 „	1	4,760	4,785	

H = 31 705 Gauß, senkrechte Polarisation.
Wellenlängen bezogen auf 4454,925 AE als Mitte von $2\,p_1 - md_1$.

beobachtete Komponente Nr.	Bezeichnung im Typenschema	Intensität beobachtet	λ AE Verfasser beobachtet	Typus berechnet	Termkombination
1	σ_{12} II	1	4456,503	4456,581	
	σ_{11} „		6,500	6,483	
	σ_{10} „	0		6,384	
	σ_9 „	0		6,258	
					$2\,p_1 - md_2$
2	σ_4 „	3	5,801	5,793	
3	σ_3 „	3	5,683	5,694	
4	σ_2 „	3	5,556	5,595	
	σ_1 „			5,497	
	σ_{15} I	1	5,348	5,419	
	σ_{14} „			5,369	
5	σ_{13} „	bis	bis	5,320	
	σ_{12} „			5,271	
	σ_{11} „	6	5,182	5,221	
					$2\,p_1 - md_1$
	σ_5 „	6	4,668	4,629	
	σ_4 „			4,580	
6	σ_3 „	bis	bis	4,530	
	σ_2 „			4,481	
	σ_1 „	1	4,475	4,432	

Wieder ist besonders charakteristisch die Verschiebung der parallelen Komponentengruppen von Hauptlinie und Satellit und

die Intensitätsanomalie; beides ganz im Sinne des Na-Paares 3303. Der Abstand der beobachteten Komponenten 1 und 2 ($\pi_8 - \pi_5$ II) entspricht merklich dem des Schemas. Miller findet für diese Komponenten gleichfalls Uebereinstimmung mit Cd, nicht aber mit Zn. Moore gibt sie nicht.

Das Bild der senkrecht polarisierten Komponenten ist auf den ersten Blick weniger durchsichtig. Die beobachteten Komponenten 2, 3, 4 sind ganz ebenso wie bei Zn stark auseinandergezogen. Die beobachtete Komponente Nr. 1 dürfte mit den berechneten σ_{12} II und σ_{11} II identisch sein, die ebenfalls wie bei Zn zusammengedrückt und geschwächt sind. Die Störungserscheinungen sind bei dieser Linie schon so beträchtlich, daß für die einfache Betrachtung das Typenschema nicht mehr erkennbar ist, nur die Messung kann es noch nachweisen.

2. 4435,134 Typus IV (Schema S. 35) $2\,p_2 - md_3$
   4435,858 Typus V (Schema S. 36) $2\,p_2 - md_2$.

H = 31 705 Gauß, parallele Polarisation.

beobachtete Komponente Nr.	Bezeichnung im Typenschema	Intensität beobachtet	λ AE Verfasser beobachtet	Typus IV und V berechnet	Termkombination
1	π_5 V	4	4436,144	4436,149	$2\,p_2 - md_3$
2	π_2 V	10	5,563	5,563	
3	π_6 IV	6	5,195	5,238	
4	π_5 IV	8	5,085	5,140	$2\,p_2 - md_2$
5	π_4 IV	4	4,981	5,042	

H = 31 705 Gauß, senkrechte Polarisation.

beobachtete Komponente Nr.	Typus IV, V berechnet	Bezeichnung im Typenschema	λ AE Verfasser beobachtet	Intensität beobachtet	Termkombination
1	4436,297	σ_6 V	4436,308	5	
2	6,004	σ_4 V	6,029	2	
3	5,711	σ_3 V	5,710	7	$2\,p_2 - md_3$
	5,573	σ_9 IV	zu schwach		
4	5,476	σ_8 IV	5,492	1	
	5,418	σ_1 V	bis	bis	
	5,378	σ_7 IV	5,330	6	
					$2\,p_2 - md_2$
5	4,890	σ_3 IV	4,862	6	
6	4,792	σ_2 IV	4,742	2	
	4,695	σ_1 IV	zu schwach		

Für die parallelen Komponenten finden wir wieder recht genau die berechnete Aufspaltung ($\pi_2 - \pi_5$ V und $\pi_6 - \pi_4$ IV beobachtet und berechnet) und die Störungserscheinungen quantitativ und qualitativ genau dem Na-Paar 3303 AE entsprechend. Miller und Moore finden — offensichtlich mangels genügender Auflösung — einen völlig anderen Effekt.

Die σ-Gruppen der Hauptlinie nach kleinen Wellenlängen (beobachtete Komponente Nr. 5 und 6) ist, wie zu erwarten, zu weit, im übrigen das Schema gut erfüllt, die Störungserscheinungen sind qualitativ und quantitativ denen der Linie 3466 Cd entsprechend.

3. 4425,610 Typus VI (Schema S. 37) $2\,p_3 - m\,d_3$.

Enges Triplet mit der Aufspaltung $\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2 H} = 2{,}54$ gegenüber $\frac{a}{3} = 2{,}35$. Man sieht, daß die Abweichung des beobachteten Wertes vom Schema hier viel größer ist als bei Cd. Der beobachtete Wert stimmt mit dem von Miller gefundenen auf 1 % überein, weicht jedoch dem von Moore mitgeteilten um 30 % ab!

Auch für Ca dürfte hiermit der Nachweis geführt sein, daß die Typen der I. Nebenserie dieselben sind wie bei Cd, wenngleich die dort beobachteten Störungserscheinungen hier quantitativ und qualitativ weit stärker hervortreten.

Man kann das Ergebnis der im vorigen wiedergegebenen Messungen von Cd, Sr, Zn, Ca dahin zusammenfassen, daß bei allen diesen Elementen die I. Tripletnebenserie durchaus die Typen unseres Typenschemas aufweist, jedoch mit mehr oder weniger bedeutenden quantitativen und qualitativen Abweichungen, die wir als Störungserscheinung im Sinne der magnetischen Nahwirkung auffassen müssen. Diese Störung ist allgemeiner Natur und von der gleichen Art, wie wir sie bei dem Na-Paar 3303 gefunden haben. Mit gleichem Rechte nun, wie man dem Na-Paar 3303 AE wegen der bei ihm hervortretenden Störungserscheinungen, die sich in unsymmetrischen Intensitätsänderungen und Verzerrungen äußern, den magnetischen Typus der D-Linien unmöglich wird absprechen können, muß man auch zubilligen, daß die I. Tripletnebenserie der Elemente Cd, Sr, Zn und Ca übereinstimmend die Typen I bis VI unseres im vorigen aufgestellten Typenschemas aufweist. Das Schema selbst fassen wir unter Abstraktion von allen Störungserscheinungen auf als einen Grenzfall, der exakt erfüllt würde nur von der I. Tripletnebenserie eines

Elementes, bei dem die Schwingungsdifferenzen $p_2 - p_1$, $p_3 - p_2$, $d_2 - d_1$, $d_3 - d_2$ gleich ∞ sind. Mit kleiner werdendem $\delta\nu$ werden die Störungserscheinungen immer beträchtlicher. Wir werden so ganz allgemein zu der Auffassung geführt, daß Zeemananomalien niemals streng symmetrische Typen weder hinsichtlich Aufspaltung noch hinsichtlich Intensitätsverteilung zeigen können, da bei allen vorkommenden Multiplizitäten die Schwingungsdifferenz zwischen den Linien, die zusammen den Typus einer Anomalie bilden, endlich ist. Exakte Symmetrie eines Typus können wir also streng genommen nur bei den einfachen Linien erwarten. Eine genaue Betrachtung der photographischen Bilder einer beliebigen Anomalie überzeugt auch sofort von der Richtigkeit dieses Schlusses: man wird in keinem einzigen Falle völlige Symmetrie finden; so zeigen z. B. die D-Linien des Na 5896 und 5890 AE in geringem Maße, jedoch schon deutlich die gleichen Störungserscheinungen, die bei dem nächsten Gliede 3303 AE in beträchtlicher Ausbildung beobachtet wurden. Die mitgeteilten Messungen geben darüber hinaus auch einen Anhalt für den weiteren Schluß, daß für ein und denselben numerischen Betrag von $\delta\nu$ die Störungserscheinungen in der I. Nebenserie größer sind, als in der Haupt- und II. Nebenserie; d. h. die I. Nebenserie ist gegen magnetische Nahwirkung empfindlicher, als die Hauptserie und II. Nebenserie.

5. Magnesium und Quecksilber.

Von dem beschriebenen Typenschema der I. Tripletnebenserie weichen die Elemente Mg und Hg unzweifelhaft ab; Mg grundsätzlich und zwar im Sinne einer außerordentlichen Vereinfachung der regulären Typen, Hg nur in geringem Maß, aber im Sinne einer noch weitergehenden Komplizierung gegenüber dem Typenschema.

Für Mg sind die Typen der I. Nebenserie von Miller[1]) festgestellt worden. Die auffallendste Besonderheit dieser Typen ist die, daß bei ihnen — ganz ähnlich wie bei der II. Nebenserie — die Komponentenabstände durchgängig aus dem Wert $\frac{a}{2}$ gebildet sind. Kleinere Bruchteile von a, wie $\frac{a}{6}$ und $\frac{a}{3}$, die der ersten Tripletnebenserie sonst eigen sind, treten hier nicht auf. Herr

1) a. a. O. S. 112 f.

Prof. Paschen[1]) hat diese Besonderheit der magnetischen Effekte des Mg in sehr einfacher Weise aufgeklärt und auf die eigenartige Stellung des Mg im Seriensystem zurückgeführt. Tab. 1 (S. 7) zeigt die Struktur der I. Tripletnebenserie als einen Komplex von 6 Linien für jedes Glied dieser Serie, entstanden aus der doppelten Multiplizität des p_i- und d_i-Termes. Mit wachsendem Atomgewicht wachsen die p_i- und d_i-Differenzen. Bei Mg, dem das kleinste Atomgewicht in der Gruppe der Erdalkalien zukommt, sind die d_i-Differenzen so klein, daß es nicht gelungen ist, eine Trennung der folgerichtig auch hier als mehrfach anzunehmenden Linien zu beobachten. Es ist mithin bei Mg der Term md_i nicht in die Werte d_1, d_2, d_3 aufgelöst, sondern es gibt hier nur einen Wert $\bar{d} = d_1 = d_2 = d_3$, und der 6-Linienkomplex geht hier über in einen 3-Linienkomplex $2p_1 - m\bar{d}$, $2p_2 - m\bar{d}$, $2p_3 - m\bar{d}$, und ist also formal völlig analog dem 3-Linienkomplex $2p_1 - ms$, $2p_2 - ms$, $2p_3 - ms$ der II. Nebenserie. Obwohl nach dem periodischen System der Elemente das Mg dem Ca, Sr, Ba homolog ist, so ist es nach dem Serienschema — wie man nun sieht — dies keineswegs, so wenig sogar, daß die I. Nebenserie hier in ihrer Struktur der II. Nebenserie völlig angeglichen ist. Die Tatsache, daß auch die Zeemaneffekte in überraschendem Maße sich den Typen der II. Nebenserie nähern, liegt ganz im Sinne dieser Auffassung. Daß andererseits bei Mg die Typen der I. Tripletnebenserie nicht gänzlich mit denen der II. Nebenserie identisch sind, ist ein Zeichen dafür, daß der einfache $\bar{d}$-Term dem stets und von Natur einfachen s-Term immerhin nicht völlig wesensgleich ist.

Nach der eben entwickelten, von Herrn Prof. Paschen schon früher ausgesprochenen Auffassung steht die I. Tripletnebenserie des Mg wegen ihrer Unähnlichkeit mit Cd nicht in Widerspruch mit der P.R. Sie bildet einen besondern Fall im Serienschema und es ist zu erwarten, daß in allen gleichgearteten Fällen, d. h. überall da, wo der $\bar{d}$-Term ohne Multiplizität auftritt, auch die von Miller angegebenen Anomalien der Mg-Linien 3838, 3832, 3829 AE sich wiederfinden. Genau so, wie wir die Typen des Cd als die regulären des multipeln d_i-Termes aufgefaßt haben, müssen wir die Typen von Mg als die regulären des einfachen d-Termes ansehen, die — der P.R. folgend — immer dort auftreten, wo die I. Tripletnebenserie keine Satelliten hat, d. h. wo der $\bar{d}$-Term einfach ist.

1) Ann. d. Phys. 39. 1912 S. 901.

Bezüglich der Typen der I. Tripletnebenserie des Hg ist zu bemerken, daß sich die Hauptlinien 3650, 31 ($2p_1 - md_1$), 3125, 78 ($2p_2 - md_2$), 2967,37 ($2p_3 - md_3$) dem Typenschema einfügen, allerdings sind die Aufspaltungswerte der beiden letzten Linien verglichen mit dem Typenschema etwa 7% zu groß. Legt man die Angaben von Wendt[1]) zu grunde, so finden sich in den Satelliten gegenüber dem Schema überzählige Komponenten: 3655, 0 ($2p_1 - md_2$) zeigt 2 überzählige parallele Komponenten, 3131, 66 ($2p_2 - md_3$) hat 1 parallele und 2 senkrechte Komponenten überzählig, die übrigens, wie bemerkt sei, genau so gelagert sind, als wenn sie einer selbständigen Linie mit dem Zeemantypus eines Triplets angehörten, die fast genau am Orte des Satelliten liegen müßte. Der Typus 3663,05 ($2p_1 - md_3$) ist von Wendt, wie er ausdrücklich hervorhebt, nur aus der Analogie mit Cd erschlossen, also für Hg nicht beweiskräftig. Für die Frage nach der Gültigkeit der P.R. ist nun der Hinweis wichtig, daß bei Hg auch die Typen der II. Nebenserie gegenüber den regulären überzählige Komponenten zeigen[2]). Dies führt zu dem Schlusse, daß für die I. Tripletnebenserie des Hg die P.R. genau in demselben Maße gültig oder nicht gültig ist, wie für die II. Nebenserie. Auf keinen Fall können die Beobachtungen bei Hg ein Beweis dafür sein, daß die P.R. zwar allgemeingültig sei für die II. Nebenserie, jedoch nur beschränkt oder gar nicht gültig für die I. Nebenserie. Die Besonderheiten des Hg in beiden Nebenserien sind jedenfalls noch weiterer Aufklärung bedürftig.

Als Gesamtergebnis der mitgeteilten Beobachtungen kann ausgesprochen werden, daß die P.R. für die I. Tripletnebenserie in gleichem Grade gültig ist, wie für die II. Nebenserie, daß sich für sie ebenfalls in gleicher Weise wie für die II. Nebenserie ein allgemeingültiges Typenschema aufstellen läßt, und daß auch dieses Typenschema der I. Tripletnebenserie eine durchgehende einfache Beziehung zur Rungeschen Zahl a aufweist. Die beobachteten qualitativen und quantitativen Abweichungen von dem Typenschema sind als magnetischer Nahwirkungseffekt aufzufassen, und als solcher keine Besonderheit der I. Nebenserie.

Die selbständigen Untersuchungen sind in den Jahren 1911 bis 13

1) Ann. d. Phys. 37. 1912 S. 558 f.
2) ibid. S. 559 f.

im physikalischen Institut der Universität Tübingen ausgeführt worden. Es ist mir ein Bedürfnis an dieser Stelle meinen hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr Paschen, meiner tiefsten Dankbarkeit zu versichern. Ihm danke ich die Anregung zu dieser Arbeit und den Hinweis auf alle wichtigen Gesichtspunkte im Hinblick auf das Ganze wie auch auf alle Einzelheiten, die sich im Fortgange der Untersuchung ergaben; soweit diese zu Ergebnissen geführt hat, danke ich es der unermüdlichen Hilfe und Unterstützung meines hochverehrten Lehrers.

Inhalt.

Seite

1. Allgemeines 5
2. Technisches 9
3. Beobachtungsergebnisse 14

Haupt- und II. Dubletnebenserie:
- Lithium 15
- Natrium 17
- Kalium, Rubidium, Cäsium . . 28

I. Triplet-Nebenserie:
- Cadmium 29
- Strontium 38
- Zink 42
- Calcium 45
- Magnesium und Quecksilber 49

Buchdruckerei von H. Laupp jr
Tübingen.